

بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران ۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



# اندازه گیری مقادیر کم اورانیوم در آب با استفاده از روش طیف سنجی عدسی گرمایی دوپرتویی لیزری و مقایسه آن با روش SPE-DLLME-FOLADS امیر عباسی<sup>۲۰</sup>٬ عباس بهجت<sup>۲۰</sup>٬ شایسته دادفرنیا<sup>۲</sup>٬ محمدرضا رشیدیان وزیری<sup>۴</sup>٬ ناصر پرتوی شبستری<sup>۴</sup>٬ الهه کاظمی<sup>۳</sup> <sup>۲</sup> گروه اتمی مولکولی، دانشکده فیزیک، مجتمع علوم پایه، دانشگاه یزد، یزد <sup>۲</sup> گروه پژوهشی فوتونیک، مرکز تحقیقات مهندسی، دانشگاه یزد، یزد <sup>۴</sup> پژوهشکده لیزر و اپتیک، پژوهشگاه علوم پایه، دانشگاه یزد، انرژی اتمی ایران، تهران

چکیده – در این مقاله تعیین مقادیر جزیی فلز سنگین اورانیوم در آب با استفاده از دو روش SPE-DLLME-FOLADS و طیف سنجی عدسی گرمایی گزارش شده و با یکدیگر مقایسه شده است. در روش اول از ترکیب دو روش استخراج برای جداسازی و تغلیظ اورانیم قبل از اندازهگیری با اسپکتروفوتومتری استفاده شده است. در روش دوم، عدسی گرمایی در نمونه با استفاده از یک لیزر He-Ne به عنوان باریکه تحریک در نمونه ایجاد شد و سپس توسط یک لیزر He-Cd به عنوان باریکه گمانه مورد آشکارسازی قرار گرفت. پس از جمع آوری داده ها توسط نوسان نگار، ملاحظه گردید که حد تشخیص روش طیف سنجی عدسی گرمایی نوبی و روش SPE-DLLME-FOLADS و SPE-DLLME-FOLADS بالاتر است.

كليد واژه- اورانيوم، استخراج، تعيين مقادير جزيي، طيف سنجي عدسي گرمايي.

## Measuring the trace level of Uranium in water using the laser dual-beam thermal lens spectrometry and its comparison with the SPE-DLLME-FOLADS method

A. Abbasi<sup>1,7</sup>, A. Behjat<sup>1,7</sup>, Sh. Dadfarnia<sup>°</sup>, M.R. Rashidian Vaziri<sup>°</sup>, N. Partovi Shabestari<sup>°</sup> and E. Kazemi<sup>°</sup>

<sup>1</sup>Atomic & molecular group, Faculty of physics, Center of science, YAZD University, Yazd

<sup>\*</sup> Photonic research group, Engineering research center, YAZD University, Yazd

<sup>\*</sup>Department of chemistry, Center of science, YAZD University, Yazd

<sup>\*</sup>Laser and optics research institute, NSTRI, Tehran

Abstract- In this paper trace level uranium determination is reported using both the SPE-DLLME-FOLADS and the thermal lens spectroscopy methods and a comparision is made between them. In the first method, a combination of the extraction method for isolation and Uranium condensation before spectrophotometric measurements is used. in the second method, a He-Ne laser is used for generating the thermal lens inside the sample and this thermal lens is monitored by a He-Cd laser beam as a prob. Analyzing the oscilloscope collected data, revealed that in comparison with the SPE-DLLME-FOLADS method, the detection limit is higher in the Thermal lens spectroscopy method.

Keywords: Uranium, Extraction, Trace analysis, Thermal lens spectroscopy.

#### ۱– مقدمه

در این مقاله از ترکیب استخراج فاز جامد و میکرواستخراج مایع-مایع یخشی برای جداسازی و تغلیظ اورانیم قبل از اندازه گیری با اسپکتروفوتومتری فیبر نوری (FOLADS) استفاده شده و پس از بهینه سازی پارامترهای مؤثر در استخراج، کاربرد روش در تغلیظ و اندازه گیری اورانیم در نمونههای مختلف آب بررسی شده است. علاوه بر این، طیف سنجی عدسی گرمایی روشی نوری با حساسیت بالاست که برای بررسی مقادیر جذب کم نمونه ها، با مطالعه خواص گرمایی مایعات و جامدات به خوبی سیستم های دیگر طیف نگاری به کار رفته است. اثر عدسی گرمایی اولین بار توسط گوردون و همکارانش معرفی شد و رابطه ای برای فاصله کانونی ماده عدسی شده استخراج گردید [۲]. نشان داده شده که اگر کمر باریکه گرمایش داخل نمونه و کمر باریکه گمانه در فاصله ای معین نسبت به نمونه قرار داشته باشند (روش مد غيرمنطبق)، بيشترين حساسيت روش اسپكترومترى عدسی گرمایی به دست می آید [۳]. در این کار با مقایسه نتایج حاصل از دو روش مشاهده شد که روش TLS حساسیت بیشتری را ارائه می دهد.

#### SPE-DLLME-FOLADS روش -۲

در ایــن روش، دو شــيوه اســتخراج فــاز جامــد و ميكرواستخراج مايع-مايع پخشـى را تركيـب كـرده و جذب نمونه هـا را بـا اسـپكتروفوتومترى فيبـر نـورى اندازه گرفتيم.

## ۲–۱– آماده سازی نمونه ها و روش کار

نمونه ها به ترتیب طی مراحل زیر آماده شدند : ساخت محلول ۱۰۰۰ ppm اورانیوم از اورانیل نیترات شش آبه به عنوان محلول مادر، ساخت مالاچیت گرین ۰/۲ ٪, به عنوان عامل استخراج کننده، ساخت محلول سدیم استات  $^{-1}$ -L mol.L ، تنظیم PH محلول روی ۹ (مقدار بهینه)، ساخت محلول سدیم بنزوات با غلظت  $^{-1}$ -I mol.L ، محلول مدیم بنزوات با غلظت اورانیوم از محلول مادر، تهیه ستون جاذب با استفاده از ارلن M ۰۰ ، پمپ خلأ، پشم شیشه، بورت M ۰۵، اوریسد آلومینیوم و آمونیاک  $^{-1}$ -I mol.L ، تنظیم PH محلول بین ۶–۵ (مقدار بهینه)، تزریق مخلوطی از

μL ۵۰۰ اتانول و μL ۲۰۰ کلروفرم به محلول برای عملیات پخش [۶]، سانتریفیوژ کردن محلول ها به منظور جداسازی اورانیوم و رقیق سازی با اضافه کردن ۲ mL اتانول به محلول نهایی. در نهایت طیف جذبی محلول ها با استفاده از FOLADS به دست آمد و جذب نوری آنها تعیین شد. طیف جذبی محلول ها در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱ : طیف جذبی برای a) مالاچیت گرین، b) زوج یون اورانیوم بنزوات با مالاچیت گرین در کلروفرم و اتانول. خط جذب اورانیوم در ۶۲۲ nm قرار دارد.

#### ۲-۲- ابزار مورد استفاده

دستگاه های شاخصی که در این روش مورد استفاده قرار گرفتند عبارتند از : PH متر Metrohm مدل ۶۹۱ با الکترودهای شیشه و کالومل، ترازوی دیجیتال Sartorius مدل ۸۲۱۰S با دقت ng ۰/۱۰، اسپکتروفوتومتر آرایه فوتودیودی Avantes مدل ۸۹۰-Spec میکروفلوسل کوارتز Z و کامپیوترcp.

### **-**۳-۳ تحلیل طیفی و منحنی کالیبراسیون

تمام مراحل برای هفت غلظت متفاوت از اورانیوم و چهار محلول عاری از اورانیوم به عنوان معیار انجام گرفت و جذب هر نمونه به دست آمد. منحنی کالیبراسیون حاصل در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲ : نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت اورانیوم در حجم ۱۰۰ سل از نمونه.

محاسبه گردید.

د

حد تشخیص برای این روش به میزان ۱/۶۵×۱/۶۵ تحریک داخل نمونه تابیده شد. این پرتو با عبور از یک روزنه به قطر mm به آشکارساز که یک توان سنج حساس است و در فاصله ۱۰۶/۵ cm از نمونه قرار دارد می رسد. سیگنال خروجی از آشکارساز توسط یک آنالیزور لتار از نوع نوسان نگار مدل Protek با نرخ نمونه برداری نک ۱۵۰ Ms/s رقمی شده و سپس توسط رایانه پردازش اي گردید.

۳-۲- بررسی نظری

در اسپکتروسکوپی عدسی گرمایی دوپرتویی با آرایش مد غیرمنطبق، شدت پرتو گمانه در صفحه آشکارساز با رابطه زیر بیان می شود [۴]:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mv}{\left[ (1+2m)^2 + v^2 \right] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + v^2}} \right] \right\}^2$$
(1)  
(1)  
Characteristics of the second secon

$$m = \left(\frac{\omega_{pc}}{\omega_{ec}}\right)^2 \tag{(Y)}$$

پارامتر عدم انطباق مد و  $\frac{Z_1}{Z}$  میباشند که هنگامی کے  $Z_2 \prec Z_2$  برقرار است. در ایس عبارات،  $\omega_{ec}$  و  $\omega_{pc}$  به  $\omega_{pc}$  به عبارات،  $t_c$ ترتیب کمر باریکه گمانه و گرمایش داخل نمونه، فاصله کمر باریکه گمانه تا نمونه،  $Z_2$  فاصله  $Z_1$ نمونے تا آشکارسےاز  $D_2$  و  $D_2$  فاصلہ ہے کےانون  $Z_{c} = rac{\pi \omega_{0p}^{2}}{\lambda}$  پرتـوی گمانـه اسـت کـه بـه صـورت تعريف مي شود.  $\omega_{0p}$  شعاع كمر پرتوى گمانه و اخـتلاف فـاز heta طـول مـوج ليـزر گمانـه اسـت. heta اخـتلاف فـاز  $\lambda_p$  $r=\sqrt{2}\omega_{ec}$  و r=0 تقریبی پرتیوی گمانیه در r=0 و

: میشود و به صورت زیر تعریف می شود 
$$\theta = -\frac{P_e A_e l_0}{K \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT}$$
 (۳)

نخامت عدسی شدگی حرارتی،  $P_e$  توان پرتوی  $l_0$ گرمایش،  $A_{\rho}$  ضریب جـذب نـوری در طـول مسـیر باریکے گرمایش، K رسانندگی گرمایی،  $\varphi$  کسری از انرژی جذب شده که به گرما تبدیل شده است و

است کے از طریق عدستی شدگی حرارتی ایجاد



شکل ۳ : طرحی از چیدمان اسپکترومتر طراحی شده در آزمایشگاه؛ P : قطبشگر، M : آینه اپتیکی، L<sub>1</sub> و L<sub>1</sub> : عدسی های همگرای P ۸/۵ و C ،۱۵ cm : چاپر مکانیکی، S : سل نمونه، F : صافی نور قرمز، A : روزنه، D : آشكارساز، PC : رايانه.

در این چیدمان باریکه لیزر He-Ne با طول موج Melles و توان ۱۰ mW در مد ..TEM مدل TEM. Griot ساخت آمریکا توسط یک عدسی با فاصله کانونی ۸/۵ cm بر روی نمونه متمرکز شد. این پرتو قبل از رسیدن به نمونه توسط یک چاپر با فرکانس I/۵ Hz مدوله می شود. نمونه در یک سلول کوارتز به ابعاد نحریک از تحریک باز دارد. این پرتو پس از تحریک  $1/7 \times 1/7 \times 1/7$ نمونه و ایجاد عدسی گرمایی توسط یک صافی نوری مسدود می شود. برای تعقیب اثر عدسی شدگی حرارتی از باریکه لیزر He-Cd با طول موج ۴۴۱ nm و توان ۵۰ mW در مد ... TEM مدل Kimmon ساخت ژاپن استفاده شد که توان آن ابتدا به وسیله یک قطبشگر تا زیر WW کاهش یافت و سپس با عبور از یک عدسی با فاصله کانونی ۱۵ cm که در فاصله ۲۰ cm از نمونه قرار دارد با زاویه ای حدود ۱۰ درجه در تقاطع با پرتوی

 $t_c$  نصریب دمایی طول مسیر نوری می باشد.  $\frac{ds}{dT}$ نیز با رابط وزیر مشیخص مسی شود:  $t_c = \frac{\omega_{ec}^2 c\rho}{4K}$   $K = D\rho c$  (4)

که در آن c گرمای ویژه و ho چگالی نمونه و D ضریب پخش حرارتی آن است. سیگنال عدسی گرمایی با رابطه (۱) مطابقت داده می شود تا  $t_c$  تعیین شود. –۳–۳ نتایج و بحث

: julticle is the set of the set

برای اطمینان از تکرار پذیری روش، هر نمونه با غلظت مشخص، ۳ بار اندازه گیری شده و در هر بار بیش از ۱۰ سیگنال عدسی گرمایی ثبت شد. در شکل (۴) تکامل تدریجی سیگنال عدسی گرمایی با زمان برای یک غلظت مشخص از نمونه مورد استفاده نشان داده شده است.



شکل ۴: منحنی تغییرات زمانی سیگنال عدسی گرمایی برای محلول ۱۰۰ mL از ترکیب اورانیوم با مالاچیت گرین. خط پر بهترین تطابق رابطه (۱) با داده های آزمایشگاهی است.

از منحنی شکل (۴) پارامترهای زیر به دست آمد:  $\theta = 1.78$ ,  $t_c = 489.7ms$ نمونه های مورد نظر رسم شد. ملاحظه می گردد که افزایش شدت سیگنال های عدسی شدگی حرارتی با افزایش غلظت نمونه ها رابطه مستقیم دارد. با توجه به نمودار شکل (۵)، خط مستقیم دارد. با توجه به نمودار شکل (۵)، خط مستقیم دارد. و حد تشخیص که از رابطه را با داده های تجربی دارد و حد تشخیص که از رابطه  $C_{DL} = 3S_{bl}/m$ محلول معیار و m شیب منحنی کالیبراسیون است) به 0.114 + 0.114 + 0.114



شکل ۵ : نمودار کالیبراسیون عدسی گرمایی برای هفت غلظت ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۲، ۵/۳، ۵ و ۱۰ میکروگرم بر لیتر از ترکیب اورانیوم با مالاچیت گرین.

۴- نتیجه گیری

ملاحظه شد که حد تشخیص در روش اسپکتروسکوپی لیزری عدسی گرمایی حدود ۱۵ برابر نسبت به روش SPE-DLLME-FOLADS افزایش یافته است و بنابراین این روش می تواند روش دقیق تری برای اندازه گیری مقادیر کم عناصر باشد. علت این امر را می توان در خواص منحصربه فرد باریکه های لیزری، نظیر همدوسی زمانی و مکانی بسیار بالا و شدت های نوری قابل تأمل جستجو نمود. این خواص منحصر به فرد امکان شکل گیری عدسی فراهم می آورد. علاوه بر این میزان همدوسی بالا، امکان أشکار سازی تغییرات جزئی مسیر باریکه توسط عدسی ضعیف شکل گرفته را مهیا می سازد. نتایج این کار نشان دهنده آن است که می توان از روش SLT به عنوان روشی با حساسیت بالا برای اندازه گیری و آشکارسازی مقادیر ناچیز از مواد گوناگون در نمونه های مایع یا جامد بهره

- جست. مراجع
- [۱] شیرعلیان اصفهانی، گلناز، مروری بر خصوصیات اورانیوم و روش های جداسازی و اندازه گیری آن، دانشگاه یزد، ۱۳۹۱.
- [<sup>7</sup>] Godon, J. P. Leite, R. C. C, Moore, R. S, porto, S. P. S and Whinnery. J. R, "Long transient effects in lasers with inserted liquid samples", Appl. Phys. *T1*, *T*(1970).
- [ $\uparrow$ ] R.D. Snook, R.D. Lowe, Analyst,  $\uparrow \uparrow \circ \uparrow (\uparrow \uparrow \uparrow \circ)$ .
- [<sup>t</sup>] Hu C., Whinnery J.R, "New thermooptical measurement method and a comparison with others methods", Appl. Opt., 1<sup>Y</sup>, V<sup>Y</sup> (19V<sup>T</sup>).
- S. Doiron, and A. Hache, Applied Optics, Vol. <sup>ξ</sup>Γ, No. Υ1, <sup>ξ</sup>Γ°•(Υ••<sup>ξ</sup>).
  Sh. Dadfarnia, A.M. Haji Shabani, F. Shakerian and G. Shiralian Esfahani, "Combination of solid phase extraction and dispersive liquid–liquid microextraction for separation/preconcentration of ultra trace amounts of uranium prior to its fiber optic-linear array spectrophotometry determination", Elsevier. (Υ•ΥΥ)