

۱۶ و ۱۷ شهریور ماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

تغلیظ رادیوشیمیایی Sr-90 به منظور اندازه گیری اکتیویته آن در نمونه های محیطی

نادری، علی* (۱) - غضنفری، علی (۱) - علی آبادی، مرتضی (۱)

شرکت مهندسی مشاور افق، معاونت مطالعات محیطی

چکیده:

در این تحقیق فعالیت استرانسیوم ۹۰ موجود در نمونه های محیطی اندازه گیری شد. به این ترتیب که در ابتدا با استفاده از روش رادیوشیمیایی ترکیبی شامل فرآیند هم‌سویی و سپس استفاده از ستون کروماتوگرافی استرانسیوم موجود در نمونه تغلیظ شده و سپس با استفاده از شمارشگر سنتیلاسیون مایع میزان اکتیویته آن محاسبه شد. این روش به خوبی توانست مقادیر ناچیز اکتیویته استرانسیوم ۹۰ در نمونه خاک را اندازه گیری کند. میزان اکتیویته نمونه خاک در حدود ۰/۶ بکرل در کیلوگرم و نمونه گوشت کمتر از حد آشکارسازی شمارشگر (۰/۴۸ میلی بکرل در کیلوگرم) به دست آمد. این مقادیر ناچیز مربوط به پخش مواد رادیواکتیو در اثر حوادث گذشته مانند چرنوبیل می باشد.

مقدمه:

استرانسیوم ۹۰ یکی از ایزوتوپهای ناپایدار عنصر استرانسیوم متعلق به گروه دوم جدول تناوبی عناصر می باشد. رادیونوکلئید استرانسیوم ۹۰ یکی از محصولات حاصل از شکافت در راکتورهای هسته ای می باشد. این عنصر به صورت ذرات هوا برد^۱ در محیط پخش می شوند و از طریق مصرف آبهای سطحی و زیرزمینی وارد گیاهان و بدن جانوران می شوند، همچنین از طریق استنشاق یا مصرف گیاهان و جانوران آلوده وارد بدن انسان شده و از آنجایی که نیمه عمر طولانی (حدود ۲۸ سال) دارند، با واپاشی و انتشار ذرات بتا اثرات جبران ناپذیری را موجب می شوند. پس از حادثه چرنوبیل مقادیر زیادی از این رادیونوکلئید و دیگر عناصر ناپایدار دیگر در سرتاسر جهان پخش شدند، همچنین به دلیل پایش محیط زیست ایزوتوپ استرانسیوم ۹۰ یکی از عناصر هدف این برنامه می باشد.

همان طور که می دانیم، میزان رادیونوکلئیدها در نمونه های محیطی ناچیز می باشند، لذا برای اندازه گیری اکتیویته آنها باید به شکلی نمونه ها را تغلیظ کرد تا دستگاه آشکار ساز قادر به شمارش واپاشی ناشی از فعالیت این ایزوتوپهای ناپایدار باشد. به این منظور از روشهای مختلف رادیوشیمیایی استفاده می شود. در این تحقیق از روشی ترکیبی شامل هم‌سویی و کروماتوگرافی برای تغلیظ رادیوشیمیایی نمونه های محیطی استفاده شده است. [۱-۱۰]

روش کار:

Aerosol^۱

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

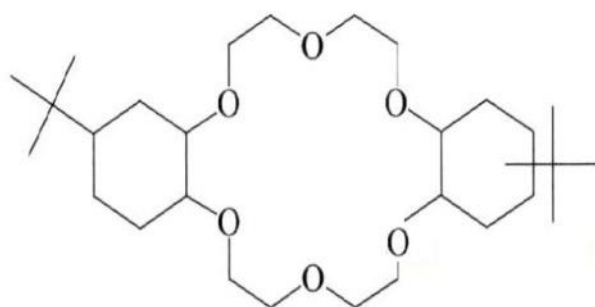
مواد و تجهیزات:

مواد مورد استفاده در این آزمایشات شامل موادی مانند محلول کریر استرانسیوم با غلظت ۱۰ میلی گرم بر گرم محلول، محلول تریسر استرانسیوم ۹۰ با فعالیت ۸۳۷ بکرل در لیتر، رزین مخصوص استرانسیوم تولید شده در شرکت صنایع ایخروم ۲، محلول اسید نیتریک با غلظتهای ۱، ۲ و ۳ مولار، اتانول ۸۰٪، اسید اگزالیک، سدیم کربنات و سدیم هیدروکسید، کوکتل ۳ می باشند.

تجهیزات مورد نیاز شامل اسپکترومتر سیتیلایسیون مایع (کوانتولوس ۱۲۲۰۴ ساخت شرکت پرکین ۵)، pH متر، مخلوط کن و سانتریفیوژ می باشند.

Sr Resin

di-t-butylcyclohexano 18-crown-6



شکل شماره (۱) - ساختار و فرمول شیمیایی رزین مخصوص استرانسیوم با نام تجاری کرون اتر^۶ روشها:

آماده سازی نمونه خاک:

نمونه خاک در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس داخل آون خشک می شود. سپس نمونه در داخل کوره با دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس گذاشته می شود تا به خاکستر تبدیل شود. ۱۰ میلی گرم استرانسیوم به فرم نیتراته به نمونه اضافه می شود تا بتوان در ادامه راندمان بازیافت شیمیایی را برآورد کرد. سپس ۵۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۶۵٪ به نمونه اضافه می شود و

^۲ Eichrom industries

^۳ Optiphase Hisafe

^۴ 1220 Quatulus™ (ultralow level)

^۵ Perkin

^۶ Crown ether

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

به مدت ۳ تا ۴ ساعت به منظور انحلال کامل خاکستر، گرما داده می شود. پس از اینکه محلول خنک شد بایستی با استفاده از کاغذ فیلتر با اندازه حفرات ۴۵ میکرون و یا سانتریفیوژ صاف شود. محلول صاف شده حرارت داده می شود تا تقریباً خشک شود، سپس مقدار باقی مانده با آب مقطر به حجم ۳۰۰ میلی لیتر رسانده می شود.

آماده سازی نمونه گوشت:

۱ کیلوگرم گوشت از بازار خریداری شد. نمونه با دقت وزن شده و در داخل آونی حرارت داده می شود که دمای آن به تدریج تا ۲۵۰ درجه سلسیوس اضافه می شود. پس از اینکه نمونه کاملاً خشک شد، به کوره الکتریکی با قابلیت برنامه ریزی منتقل شده تا با افزایش دما تا ۶۰۰ درجه سلسیوس به خاکستر تبدیل شود. خاکستر باقی مانده به دقت وزن شده و داخل بشر ریخته می شود. در این مرحله ۵۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۸ مولار به آن اضافه می شود. همچنین ۱۰ میلی گرم استرانسیوم برای محاسبه راندمان بازیافت شیمیایی به محلول اضافه شده و به مدت ۲ تا ۳ ساعت حرارت داده می شود. رسوبات در ۳۰۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۳ مولار حل می شوند.

پیش تغلیظ استرانسیوم با استفاده از روش هم ترسیبی:

محلول آماده شده در قسمت قبل تا دمای جوش حرارت داده می شود و سپس ۱۰ گرم اسید اگزالیک به آن اضافه می شود. پی اچ محلول با استفاده از محلول غلیظ اسید نیتریک به ۶ رسانیده می شود و پس از ۱۰ دقیقه، محلول خنک شده و رسوبات آن جدا می شوند. رسوبات با ۷۰ میلی لیتر آب مقطر دو مرتبه شستشو داده می شوند. سپس رسوب اکسالات در ۱۰ تا ۲۰ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ، حل شده و در حرارت تبخیر می شود. این کار تا زمانی که بخار قهوه ای رنگ متصاعد شده از محلول قطع شود، ادامه پیدا می کند. آنچه باقی می ماند در ۱۰ تا ۲۰ میلی لیتر محلول اسید نیتریک ۳ مولار حل می شود.

جداسازی استرانسیوم با استفاده از روش کروماتوگرافی ستونی:

آماده سازی ستون کروماتوگرافی:

۳ گرم از رزین مخصوص استرانسیوم با اندازه ذرات ۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرون در داخل آب مقطر برای ۱ تا ۲ ساعت به طور کامل خیسانده می شود. سپس رزینها داخل ستون کروماتوگرافی به قطر ۱ سانتیمتر ریخته می شود و به ترتیب با ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۳ مولار شستشو می شود.

فرآیند جداسازی استرانسیوم:

۵ و ۶ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

محلول محتوی استرانسیوم با نرخ ثابت حدود ۱ قطره در ثانیه، در ستون جریان پیدا می کند. همچنین ستون با ۱۰۰ میلی لیتر محلول سه مولار اسید نیتریک برای حذف عناصر مزاحم قلیایی خاکی شسته می شود. استرانسیوم جذب شده توسط ۳۰ میلی لیتر آب مقطر رها سازی می شود.

تخمین بازیافت شیمیایی:

محلول حاصل از رهاسازی استرانسیوم از جاذب، حرارت داده شده و ۲۰۰ میلی لیتر اسید اگسالیک به آن اضافه می شود. سپس پی اچ آن با استفاده از محلول محلول ۲۵٪ آمونیاک به ۹ رسانده می شود تا اگسالات استرانسیوم رسوب کند. این محلول همراه رسوبات ۱۰ دقیقه جوشانده می شود و پس از خنک شدن، رسوبات با کاغذ فیلتر از محلول جدا می شود. رسوبات باقی مانده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سلسیوس داخل آون گذاشته می شوند تا به طور کامل خشک شوند. بازیابی شیمیایی با وزن کردن رسوبات خشک شده توسط رابطه زیر محاسبه می شود.

$$r(Sr) = f_g \cdot (m_{\text{oxal.}+p\text{ap.}} - m_{\text{pap}}) / (m_{\text{sol}} \cdot C_{\text{Sr,sol}})$$

به طوری که f_g نشانگر فاکتور گراویمتری استرانسیوم در اگسالات استرانسیوم مونو هیدرات می باشد و برابر ۰/۴۵۲۵ می باشد. $m_{\text{oxal.}+p\text{ap.}}$ نماینده جرم رسوبات به همراه کاغذ فیلتر با واحد میلی گرم می باشد. m_{pap} وزن کاغذ به میلی گرم می باشد. $C_{\text{Sr,sol}}$ غلظت استرانسیوم در محلول استاندارد می باشد و واحد آن میلی گرم استرانسیوم در گرم محلول می باشد. m_{sol} جرم محلول استاندارد استرانسیوم که به نمونه اضافه شد با واحد میلی گرم.

آماده سازی نمونه برای آشکارسازی توسط دستگاه سنتیلاسیون مایع:

ابتدا رسوبات موجود بر کاغذ فیلتر به ویال پلی اتیلنی با حجم ۱۰ میلی لیتر انتقال داده می شود. سپس ۱ سی سی از محلول ۱ مولار اسید نیتریک به آن اضافه می شود. پس از آنکه رسوبات به طور کامل حل شدند، ۱۵ میلی لیتر ژل مخصوص به محلول اضافه می شود.

برای تهیه نمونه خالی^۷، ابتدا ۱۰ میلی گرم استرانسیوم را با ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۱ مولار اسید نیتریک، ۲۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار اسید نیتریک و ۲۰۰ میلی گرم اسید اگسالیک مخلوط می شوند. این مخلوط حرارت داده شده و پی اچ آن با استفاده از چند سی سی آمونیاک ۲۵٪ به ۹ رسانده می شود. پس از اینکه محلول خنک شد، رسوبات تشکیل شده با کاغذ فیلتر از مایع همراه آن جدا شده، شستشو شده و خشک می شوند. رسوبات به ویال پلی اتیلنی با حجم ۲۰ میلی لیتر منتقل شده و با استفاده از محلول ۱ مولار اسید نیتریک به طور کامل حل می شوند. در پایان ۱۵ میلی لیتر ژل مخصوص به محلول اضافه می شود.

Blank^۷

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

محاسبه اکتیویته ایزوتوپ استرانسیوم ۹۰ با استفاده از شمارشگر سنتیلاسیون مایع: اندازه گیری اکتیویته استرانسیوم ۹۰ با استفاده از روش پنجره دو انرژی انجام می شود. این روش باعث می شود تا اکتیویته Sr-90 قبل از رسیدن به تعادل پایدار با Y-90 اندازه گیری شود. اولین پنجره انرژی شامل همه طیف های انرژی مربوط به واپاشی Sr-90 و طیفهای کم انرژی مربوط به واپاشی Y-90 می شود (۷۶۰-۱۵۰). پنجره انرژی دوم شامل طیفهای با انرژی بالاتر مربوط به واپاشی Y-90 می شود (۷۶۰-۹۴۰). اکتیویته استرانسیوم ۹۰ به این شکل محاسبه می شود که سهم ایتريوم ۹۰ از کل طیف پنجره اول کاسته می شود. اکتیویته استرانسیوم ۹۰ از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$A_{(Sr)} = \frac{(I_{G,A} - I_{BKG,A}) - (I_{G,B} - I_{BKG,B})f(Y)}{60 \times E_{(Sr)} \times r_{(Sr)} \times m_{(Dry, weigh)}}$$

به طوریکه $A_{(Sr)}$ اکتیویته استرانسیوم ۹۰ با واحد بکرل در کیلوگرم می باشد. $I_{G,A}$ تعداد شمارش کل در پنجره اول می باشد. $I_{BKG,A}$ تعداد شمارش کل تابش زمینه در پنجره اول می باشد. $I_{G,B}$ تعداد شمارش کل در پنجره دوم می باشد. $I_{BKG,A}$ تعداد کل شمارش تابش زمینه در پنجره دوم می باشد. $f(Y)$ نسبت نرخ شمارش ایتريوم ۹۰ در پنجره اول و دوم می باشد. m جرم نمونه با واحد کیلوگرم خشک می باشد.

تخمین بازده شمارش Sr-90 ($E_{Sr,A}$) و کسر شمارش Y-90 در پنجره اول ($f_{(Sr)}$):

مقدار مشخصی از محلول استاندارد Sr-Y برداشته می شود. سپس ۱۰ میلی لیتر از محلول ۱۰ میلی گرم بر لیتر استاندارد استرانسیوم به آن اضافه می شود. این محلول قطره قطره بر روی ستون کروماتوگرافی حاوی رزین مخصوص ریخته می شود و سپس توسط ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۳ مولار اسید نیتریک شسته می شود. ۷۰ میلی لیتر اول از محلول شستشوی خروجی از ستون را که حاوی ایتريوم می باشد، در ظرفی نگه داشته می شود و ۳۰ میلی لیتر باقی مانده دور ریخته می شود. استرانسیوم نیز با آب مقطر طبق مراحل شرح داده شده در قسمت قبل از رزین آزاد شده و از ستون خارج می شود. محلول حاوی ایتريوم تبخیر می شود تا خشک شود. آنچه باقی می ماند با ۱ میلی لیتر محلول ۱ مولار اسید نیتریک حل شده و به ویال پلی اتیلنی با حجم ۲۰ سی سی انتقال داده می شود. سپس طی مراحل مشابه با آنچه برای استرانسیوم توضیح داده شد، نمونه برای شمارش با دستگاه سنتیلاسیون آماده می شود. نسبت نرخ شمارش Y-90 در پنجره اول و دوم را با $f(Y)$ مشخص کرده و طبق رابطه زیر محاسبه می شود، همچنین این فاکتور مستقل از رادیواکتیویته ایتريوم داخل محلول است.

$$f(Y) = (I_{Y,A} - I_{A,BKG}) / (I_{Y,B} - I_{B,BKG})$$

برای استرانسیوم، میزان کل شمارش آن در پنجره اول محاسبه شده و میزان ایتريوم حاصل از واپاشی از آن کسر شده و بازده شمارش طبق رابطه زیر بدست می آید:

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

$$E_{(Sr)} = \frac{[(I_{A,CAL} - I_{A,BKG}) - f_{(Y)} \cdot (I_{B,CAL} - I_{B,BKG})] \exp(-\lambda_{Sr} \cdot t_{1,CAL})}{r_{Sr,CAL} \cdot a_{o,Sr} \cdot 60}$$

به طوریکه در این رابطه، $I_{A,CAL}$ ، نرخ شمارش محاسبه شده در پنجره اول بر حسب تعداد در دقیقه می باشد. $I_{A,BKG}$ ، نرخ شمارش زمینه در پنجره اول بر حسب تعداد در دقیقه می باشد. $I_{B,CAL}$ ، نرخ شمارش محاسبه شده در پنجره دوم بر حسب تعداد در دقیقه می باشد. $I_{B,BKG}$ ، نرخ شمارش زمینه در پنجره دوم بر حسب تعداد در دقیقه می باشد. $I_{y,A}$ ، نرخ شمارش Y-90 در پنجره اول بر حسب تعداد در دقیقه می باشد. $I_{y,B}$ ، نرخ شمارش Y-90 در پنجره دوم بر حسب تعداد در دقیقه می باشد. $r_{Sr,CAL}$ ، فاکتور بازتابی استرانیوم که در آزمایش کالیبراسیون محاسبه شده است. $A_{o,Sr}$ ، میزان مشخصی از استرانیوم ۹۰ که از محلول استاندارد به محلول اضافه شده است و بر حسب بکرل می باشد. λ_{Sr} ، ثابت واپاشی استرانیوم ۹۰ که برابر $7.63 \times 10^{-10} S^{-1}$ می باشد. $t_{1,CAL}$ ، یازده زمانی میان آماده سازی محلول استاندارد Sr-Y و شمارش.

نتایج :

به منظور اندازه گیری استرانیوم ۹۰ در نمونه خاک، نمونه خاک از محلی معین با روشهای استاندارد جمع آوری شد. پس از آماده سازی نمونه، تغلیظ رادیوشیمیایی و شمارش به شکلی که در قسمت قبل توضیح داده شد انجام گرفت، و مقادیر عددی به دست آمده در جدول زیر ارائه می گردد.

جدول شماره (۱) - نتیجه اندازه گیری Sr-90 در نمونه خاک

جرم خاک	جرم استرانیوم استاندارد	جرم فیلتر و اکسالات استرانیوم	بازتابی استرانیوم	شمارش کل	شمارش زمینه	زمان شمارش	بازده سیتیلیاسیون	اکتیویته Sr-90	عدم قطعیت کل
kg	mg	mg	%	cpm	cpm	min	%	Bq/kg (dry.wieght)	%
۰/۰۱	۳۰	۵۹/۶۸	۷۰	۲/۳۶۲	۱/۹۰۶	۴۰۰	۷۸	۰/۶۳	۰/۰۲

حداقل اکتیویته قابل آشکارسازی دستگاه (MDA) = ۰/۶ بکرل در کیلوگرم

همان طور که مشاهده می شود میزان اکتیویته ایزوتوپ استرانیوم ۹۰ در نمونه خاک بسیار ناچیز و در حدود ۰/۶ بکرل در کیلوگرم خاک می باشد. این مقدار ناچیز هم ناشی از پخش مواد رادیواکتیو در اثر حادثه چرنوبیل می باشد. نتیجه اندازه گیری اکتیویته استرانیوم ۹۰ در نمونه گوشت در جدول شماره (۲) ارائه شده است.

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

جدول شماره (۲) - نتایج اندازه گیری Sr-90 در نمونه های گوشت

جرم نمونه	جرم خاکستر	جرم استرانسیوم استاندارد	جرم استرانسیوم اکسالات	بازیابی استرانسیوم	شمارش کل	شمارش زمینه	زمان شمارش	بازده سینتیلیسیون	اکتیویته Sr-90	عدم قطعیت کل
kg	mg	mg	mg	%	cps	cps	min	%	Bq/kg	%
۱/۱۷	۱/۵۱	۱۰	۲۱/۱۱	۹۵/۵۴	۰/۰۳۲۹	۰/۰۳۱۸	۵۰۰	۷۸/۰۲	<MDA	۳/۷

حداقل اکتیویته قابل آشکارسازی دستگاه (MDA) = 0.4861 میلی بکرل در کیلوگرم

همان طور که دیده می شود مقادیر اکتیویته بسیار ناچیز و کمتر از حدود آشکارسازی دستگاه می باشد. نکته دیگر این است که استرانسیوم به دلیل اینکه در گروه دوم جدول تناوبی معروف به عناصر قلیایی خاکی قرار دارد پس از انتشار ناشی از حوادث هسته ای در گذشته مانند چرنوبیل تمایل به نشست در خاک دارد و در نمونه های محیطی دیگر مانند گوشت حیوانات کمتر دیده می شود.

بحث و نتیجه گیری :

میزان اکتیویته استرانسیوم ۹۰ موجود در خاک و گوشت با استفاده از تغلیظ رادیوشیمیایی اندازه گیری شد. این روش رادیوشیمیایی ترکیبی از فرآیند هم رسوبی و کروماتوگرافی ستونی می باشد که طی آن استرانسیوم موجود در نمونه محیطی را استخراج و تغلیظ می شود. سپس با استفاده از شمارشگر سنتیلیسیون مایع میزان اکتیویته محلول اندازه گیری میشود. همان طور که در بخش نتایج مشاهده می شود، این روش به خوبی توانست مقادیر ناچیز اکتیویته استرانسیوم ۹۰ در نمونه خاک را اندازه گیری کند. میزان اکتیویته نمونه خاک در حدود 0.6 بکرل در کیلوگرم و در نمونه گوشت کمتر از حد آشکارسازی شمارشگر به دست آمد. این مقادیر ناچیز مربوط به حوادث گذشته مانند چرنوبیل می باشد.

مراجع :

[1] MORENO, J., VAJDA, N., DANESI, P. R., LAROSA, J. J., ZEILLER, E., SINOJMERI, M., Combined Procedure for Determination of ^{90}Sr , ^{241}Am and Pu Radionuclides in Soil Samples, J. Radioanal. Nucl. Chem., 226/1-2 (1997) 279.

۵ و ۶ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

- [2] MORENO, J., VAJDA, N., BURNS, K., DANESI, P. R., DE REGGE, P., FAJGELJ, A., Radiochemical determination of strontium, in Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements, IAEA-TECDOC-1401, IAEA, Vienna (2004) 167-193.
- [3] VAJDA, N., KIM, C. K., Determination of radiostrontium isotopes: a review of analytical methodology. App. Radiat. Iso., 68 (2010) 2306.
- [4] ISO 18589-5: 2009, International Standard, Measurement of radioactivity in the environment-Soil-Part5: Measurement of strontium 90 (2009).
- [5] MORENO, J., Advanced Radiochemical Procedure for the Determination of Anthropogenic Alpha and Pure Beta Emitting Radionuclides in Environmental Samples, PhD Dissertation of the Budapest University of Technology and Economics (2000).
- [6] MICHEL, H., LEVENT, D., BARCI, V., BARCI-FUNEL, G., HUREL, C., Sequential determination of natural (^{232}Th , ^{238}U) and anthropogenic (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am , $^{239+240}\text{Pu}$) radionuclides in environmental matrix, in Nuclear Fuel Cycle for a Sustainable Future, Montpellier, 19-23 May, 2008.
- [7] TAVCAR, P., BENEDIK, L., Determination of actinides and ^{90}Sr in spent ion exchange resins. Radiochim. Acta, 93 (2005) 623.
- [8] SRNCIK, M., HRNECEK, E., STEIER, P., WALLNER, A., WALLNER, G., BOSSEW, P., Vertical distribution of ^{238}Pu , $^{239(40)}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr and ^{137}Cs in Austrian soil profiles. Radiochim. Acta, 96 (2008) 733.
- [9] MELLADO, J., LLAURADO, M., RAURET, G., Determination of Pu, Am, U, Th and Sr in marine sediment by extraction chromatography. Analytica Chimica Acta, 443 (2001) 81.
- [10] SPRY, N., PARRY, S., JEROME, S., The development of a sequential method for the determination of actinides and ^{90}Sr in power station effluent using extraction chromatography. Appl. Rad. Isotopes, 53 (2000) 163.