

ارائه روشی سریع و بسیار ساده برای اندازه گیری ^{226}Ra در محلولهای رادیواکتیو

بهمن سلیمانزاده وایقان *

سازمان انرژی اتمی، دفتر مدیریت پسمانداری هسته ای

چکیده

رادیم به دلیل داشتن خواص شیمیایی مشابه با کلسیم به راحتی در بدن جذب شده و موجب نابودی سلولها و استخوان می شود به همین دلیل مقادیر بسیار پایینی برای حد مجاز رادیم در نمونه های آب و مواد غذایی تعیین شده است. تا به حال روشهای بسیار زیادی برای آنالیز مقادیر بسیار جزئی ^{226}Ra در آب ارائه شده اند اما روشی انحصاری برای اندازه گیری رادیم در نمونه های رادیواکتیو ارائه نشده است. در این مقاله با انجام اصلاحاتی در روش استاندارد EPA 903.1 روشی بسیار سریع و ساده برای اندازه گیری ^{226}Ra در محلولهای رادیواکتیو با حد تشخیص 0.037 Bq/L ارائه شده است. با تبخیر ۲۰۰-۱۰۰ میلی لیتر از نمونه، مرحله طاق فرسای جداسازی رادیم حذف شده و زمان اندازه گیری نیز در مورد نمونه های با اکتیویته بیش از 0.5 Bq/L از ۱۶-۱۲ روز به ۳-۱ روز کاهش می یابد.

Radium-226, Radon emanation, Liquid waste, EPA 903.1, Spring water

مقدمه

رادیم را می توان به دلیل تولید محصولات واپاشی خطرناک بویژه گاز بسیار خطرناک رادون و نیز داشتن خواص شیمیایی یکسان با کلسیم و در نتیجه جذب آن در بدن موجودات زنده خطرناکترین و سمیترین رادیو ایزوتوپ طبیعی دانست. رادیم در بدن انسان جایگزین کلسیم شده و در استخوانها، سلولها و بافتها تجمع یافته و باعث نابودی آنها و در مقادیر بالا باعث مرگ می شود. به همین دلیل حد مجاز تعیین شده برای اکتیویته رادیم-۲۲۶ در آب، مواد غذایی و آشامیدنی بسیار پایین و در حد چند pCi/L است بنابراین برای اندازه گیری مقادیر بسیار ناچیز ^{226}Ra نیاز به روشهای بسیار حساس آنالیز می باشد. اما یک روش آنالیز علاوه بر حساس بودن باید ساده بوده و قابل انجام روی چندین نمونه به صورت همزمان باشد. تا به حال روشهای بسیار زیادی برای اندازه گیری ^{226}Ra در نمونه های آب و محلولها ارائه شده اند که قدیمیترین و متداولترین آنها روش Radon emanation پس از همرسوبی رادیم با سولفات باریم است. تا به

حال این روشها بارها اصلاح شده و چندین روش استاندارد برای اینکار ارائه شده اند که [1] EPA903.1، [2] HASL-300 Ra-03، [3] ASTM D3454-97 و سایر روشهای اصلاح شده توسط [4] EPA و نیز [5] و [6] از این جمله اند. در این روش به جای اندازه گیری مستقیم رادیم، گاز رادون تولید شده توسط آن جمع آوری شده و شمارش می شود. روشهای دیگری نظیر اسپکترومتری آلفا [7-8]، اسپکترومتری گاما [9]، روش liquid scintillation [10-11]، روش ID-TIMS [12-13] و ICP-MS [14-15] که هر دو از اسپکترومتر جرمی استفاده می کنند نیز برای آنالیز رادیم در نمونه های آب ارائه شده اند که هر یک مزایا و معایبی دارند. Kohler و همکارانش هشت روش ارائه شده برای آنالیز رادیم را با هم مقایسه کرده اند [16]. EPA نیز ۱۷ روش را برای اندازه گیری ^{226}Ra ارائه کرده و مقایسه کرده است [4].

همه این روشها برای اندازه گیری مقادیر بسیار جزئی رادیم در نمونه های آب ارائه شده اند. برای اندازه گیری رادیم در نمونه های رادیواکتیو تا به حال روشی ارائه نشده است و بنابراین برای آنالیز نمونه هایی مانند آب چشمه های آب گرم، پسمانهای حاصل از فرایند تولید اورانیوم، نمونه های مربوط به آزمایشات جذب و حذف رادیم و یا پسمانهای رادیواکتیو حاوی مقادیر بالای رادیم مجبور به انتخاب یکی از روشهای ارائه شده برای نمونه های آب هستیم اما این روشها همگی زمانبر بوده و نیاز به کار طاقت فرسا برای آنالیز دارند بویژه اینکه در همه این روشها یک مرحله زمانبر خالص سازی و یا پیش تغلیظ رادیم وجود دارد. علاوه بر این در مدیریت پسمانهای رادیواکتیو برای رادیم حد دور ریزی مشخصی وجود دارد و برای اینکه بدانیم آیا پسمانی نیاز به آمایش رادیم دارد یا نه، به روشهای با حد تشخیص بسیار کم نیاز نداریم و روشی ساده که حد تشخیصی بالاتر از 0.037Bq/L داشته باشد برای آنالیز پسمان مناسب است. اسپکترومتری گاما نیز به دلیل داشتن حد تشخیص بالا و نیز مزاحمت ایجاد شده توسط دختران رادون فقط در اکتیویته های خیلی بالا برای آنالیز نمونه های رادیواکتیو قابل استفاده است.

در این مقاله با انجام اصلاحاتی در روش استاندارد EPA 903.1 روشی بسیار سریع، ساده و ارزان برای آنالیز ^{226}Ra در نمونه های رادیو اکتیو مایع ارائه شده است. در روش EPA 903.1 از روش Radon emanation استفاده می شود به اینصورت که یک لیتر از نمونه برای آنالیز رادیم داخل بشر ریخته می شود و پس از افزایش اسید، جوشاندن و همرسوبی با سولفات باریم، رادیم به صورت رسوب ته نشین می شود و پس از یک روز، رسوب ته نشین شده با استفاده از سانتریفوژ از محلول جدا شده و سپس در ۲۰ میلی لیتر EDTA حل می شود و جهت جمع آوری و شمارش رادون تولید شده به بابلر منتقل می شود بنابراین برای جداسازی رادیم از نمونه نیاز به کار طاقت فرسا و زمان زیاد است در سایر روشها نیز برای جداسازی رادیم از الکترودیپوزیشن، ستونهای تعویض یونی، جذب بر روی غشاء، جذب بر روی دیسکهای Empore Radium Rad، دیسکهای حاوی MnO_2 و غیره استفاده شده است که همه این روشها یا زمانبر و هزینه بر بوده و یا به دلیل وجود گونه های مزاحم برای آنالیز نمونه های رادیو اکتیو غیر قابل استفاده هستند. در روش ارائه شده مرحله دشوار جداسازی رادیم با تغلیظ رادیم با استفاده از تبخیر آرام نمونه جایگزین شده و بنا براین مرحله آماده سازی نمونه بسیار آسانتر شده است و علاوه بر این زمان انتظار برای شمارش نمونه نیز از ۱۶-۱۲ روز به ۳-۱ روز کاهش یافته است.

تجهیزات و وسایل مورد نیاز:

دستگاه Radon emanation که شامل بابلرها و سل سنتیلاسیون و دستگاه مربوطه می باشد، هیتر مگنت دار VELP، شیشه آلات آزمایشگاهی، مواد آزمایشگاهی مورد نیاز اسید نیتریک غلیظ و EDTA هستند.

روش کار: ۲۰۰-۱۰۰ میلی لیتر از نمونه درون بشر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شده و به آرامی روی هیتر تبخیر می شود تا حجم آن به حدود ۲۰ میلی لیتر برسد با کاهش حجم نمونه ممکن است رسوباتی در ته بشر ته نشین شوند در اینصورت یکی از دو روش زیر انتخاب می شود:

۱- چند میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ به آن اضافه کرده و پس از رسیدن به حجم ۲۰ میلی لیتر آن را به درون بابلر منتقل کرده و ظرف را با ۲-۳ میلی لیتر اسید نیتریک ۱ مولار شستشو داده و به بابلر اضافه کنید.

۲-تبخیر را تا رسیدن به حجم ۱۵ میلی لیتر ادامه داده نمونه را پس از هم زدن همراه رسوبات آن به درون بابلر منتقل کنید حال رسوبات باقیمانده را در چند میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و یا EDTA ۰/۵ مولار حل کرده و به بابلر منتقل کنید.

ادامه کار طبق روش استاندارد EPA 903.1 انجام می شود با این تفاوت که اگر اکتیویته رادیم در نمونه بیش از ۰/۵ Bq/L باشد می توان پس از ۳ روز رادون درون بابلر را شمارش کرد در صورتی که اکتیویته رادیم در نمونه بیش از ۳Bq/L باشد می توان نمونه را پس از گذشت تنها یک روز شمارش کرد.

نتایج :

نمونه های مختلفی از منابع متفاوت از جمله آب چشمه سیاه رامسر، آب جمع آوری شده از شستشو در معدن ساغند ، پسمان اصفهان ، پسمان کارخانه چوب ، پسمان آزمایشگاهها ، ۳۰ نمونه مربوط به آزمایش جذب رادیم توسط جلبک همزمان توسط روش استاندارد و روش ارائه شده در این مقاله آنالیز شدند که برخی از نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده اند:

جدول 1: مقایسه نتایج آنالیز ^{226}Ra در نمونه های مختلف توسط دو روش ذکر شده

محل نمونه برداری	نتیجه آنالیز با روش ارائه شده		نتیجه روش EPA 903.1 (Bq/L)	
	زمان آزمایش (روز)	اکتیویته رادیم (Bq/L)	زمان آزمایش (روز)	اکتیویته رادیم (Bq/L)
چشمه سیاه رامسر	۲	۸۱	۱۵	۸۱
پسمان کارخانه چوب مازندران	۳	۰/۴۷	۱۵	۰/۴۷
آب مربوط به چاههای نفتی	۳	۰/۴۶	۱۵	۰/۴۷
آب معدن ساغند	۲	۳	۱۵	۳
نمونه آزمایش جذب رادیم	۲	۰/۷	۱۵	۰/۷

بحث و نتیجه گیری:

مقدار ^{226}Ra در حدود ۱۰۰ نمونه مختلف به دو روش استاندارد و ارائه شده، آنالیز شد و در تمام موارد نتایج کاملاً یکسانی به دست آمدند.

خطاهایی که ممکن است تغییرات انجام شده در روش استاندارد به وجو آورند از دو منبع ناشی می شوند:

رسوب کردن رادیم در اثر تبخیر نمونه و از دست دادن مقداری از رادیم:

این خطا به هیچ وجه اتفاق نمی افتد زیرا هم با استفاده از اسید نیتریک غلیظ می توان مانع اینکار شد و در صورت انتقال رسوب به بابلر نیز رادون آزاد شده از رسوب به راحتی آزاد می شود و آزمایش چند باره اینکار، درستی این مطلب را ثابت کرد. لازم به ذکر است روش تبخیر از سالهای بسیار دور در آنالیز رادیم مورد استفاده قرار می گرفت و در بعضی موارد حجم ۵۰ لیتر از نمونه با تبخیر به کمتر از ۱ لیتر رسانده می شد.

حضور گونه های مزاحم:

روش انتخاب شده برای آنالیز یک روش انتخابی برای رادیم است و بنابراین حضور رادیو نوکلئوئیدهای دیگر هیچ مزاحمتی ایجاد نمی کنند و با توجه به حذف رطوبت توسط ماده آبگیر تنها گونه مزاحم احتمالی یعنی تریتیم حذف می شود و تنها گاز رادیواکتیوی که وارد سل شمارش می شود رادون است. کاهش زمان شمارش به ۲-۳ روز نیز خطایی ایجاد نمی کند زیرا در روش استاندارد نیز برای کالیبراسیون دستگاه از نمونه ای با اکتیویته حدود 2Bq/L استفاده می شود و ذکر شده که می توانید نمونه را پس از یک روز شمارش کنید.

بنابراین در این مقاله روشی بسیار ساده تر و سریعتر از روشهای موجود برای آنالیز ^{226}Ra در نمونه های محلول رادیو اکتیو ارائه شد. با این روش می توان دهها نمونه را همزمان تغلیظ کرده و در مدت ۳-۴ روز

آنالیز کرد در حالیکه در روش استاندارد نیاز به یک روز زمان آماده سازی و ۱۵-۱۲ روز زمان برای آنالیز

است.

مراجع:

1. Prescribed Procedures for Measurement of Radioactivity in Drinking Water, EPA, ۰۳۲-۸۰-۴/۶۰۰ prepared by EPA's Environmental Monitoring and Support Laboratory, August 1980.
2. N.A. Chieco, D.C. Bogen, Environmental Measurements Laboratory Procedures manual, HASL-300, U.S. Department of Energy, New York, 27th edition, 1990
3. Method D 3454-91 - Standard Test Method for Radium-226 in Water, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.02, 1994
4. Compendium of EPA-APPROVED analytical methods for measuring radionuclides in drinking water, Prepared by the Office of Environmental Policy and Assistance Air, Water and Radiation Division (EH-412), June 1998
5. Baratta, E. J., in Radon, Radium and Uranium in Drinking Water, ed. Cothorn, C. R., and Rebers, P. A., Lewis, Chelsea, MI, pp. 203-212. , 1990
6. APHA, AWWA and WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington, DC, 18th edn., 1992.
7. Alvarado, J.S.; Orlandini, K.A.; Erickson, M.D. "Rapid Determination of Radium Isotopes by Alpha Spectrometry," Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Volume 194, Number 1, 1995
8. M. Koide and K. W. Bruland, The electrodeposition and determination of radium by isotopic dilution in sea water and in sediments , Anal. Chim. Acta, 75, 1, 1975
9. S. Rihs, M. Condomines, Chem. Geol. 182 , 409, 2002.
10. Blackburn, R., and Al-Masri, M. S., Determination of Radium-226 in Aqueous Samples Using Liquid Scintillation Counting, Analyst, 117, 1949, 1992.
11. Tinker, R. A., and Smith, J. D., Simultaneous measurement of ²²⁶Ra and ¹³³Ba using liquid scintillation Counting, Anal. Chim. Acta, 332, 291, 1996.
12. A. Volpe, J. A Olivares and M. T. Murrell, Determination of Radium Isotope Ratios and Abundances in Geologic Samples by Thermal Ionization Mass Spectrometry, Anal. Chem., 63, 913 , 1991
13. A. S. Cohen and R. K. O'Nions, Precise determination of femtogram quantities of radium by thermal ionization mass spectrometry, Anal. Chem., 63, 2705, 1991.
14. V. F. Hodge and G. A. Laing, An Evaluation of the Inductively Coupled Mass Spectrometer for the Determination of Radium-226 in drinking water, Radiochim. Acta, 64, 211, 1994.
15. Y. J. Kim, C. K. Kim, C. S. Kim, J. Y. Yun and B. H. Rho, J. Radioanal. Nucl. Chem. , 240, 613, 1999.
16. Köhler, M., Preusse, W., Gleisberg, B., Schäfer, I., Heinrich, T., and Knobus, B., Comparison of methods for the analysis of Ra-226 in water samples, Appl. Radiat. Isot. 56 , 387-392, 2002