



بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۷ و ۶ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

اندازه‌گیری غلظت اورانیوم در نمونه‌های خاک محیطی با استفاده از روش شمارش سنتیلاسیون مایع

حمید فخاری، امیر رجائی*، حسین راه نو، مهدی میرابانها، رسول سیاری، محمدرضا قاسمی
سازمان انرژی اتمی، شرکت سوخت راکتورهای هسته‌ای

چکیده:

با توجه به احتمال نشست اورانیوم در اطراف سایتهای فرآوری اورانیوم، تعیین غلظت اورانیوم در خاک، امری ضروری است. به طور معمول از روشهای طیفسنجی آلفا استفاده می‌شود، ولی در این روش برای اولین بار آنالیز اورانیوم خاک به روش شمارش سنتیلاسیون مایع (LSC) انجام شد. روش ارائه شده شامل انحلال کامل خاک و استخراج انتخابی اورانیوم توسط ترکیب HDEHP و شمارش با روش مذکور و آنالیز نمونه آماده سازی شده می‌باشد. برای صحت‌گذاری روش، از خاک مرجع آژانس با کد IAEA 375 استفاده شد. گواهینامه ISO 17025 برای این روش اخذ شده است.

کلیدواژه‌ها: شمارش سنتیلاسیون مایع (LSC)، اورانیوم، خاک مرجع آژانس

مقدمه:

در این روش، اورانیوم نمونه خاک محیطی پس از حل شدن در اسیدهای مختلف با استفاده از ترکیب بیس (۲-اتیل هگزیل)-فسفات (HDEHP)، استخراج شده و توسط تجهیز مربوطه شمارش می‌شود [۱]. پرتوهای آلفای ساطع شده از نمونه، توسط سنتیلاتور، به نور با طول موج مشخص، تبدیل شده و توسط دکتور، شناسایی و شمارش می‌شوند. با توجه به اهمیت آنالیز نمونه های خاک و همچنین جدید بودن روش، مراحل مختلف جهت دستیابی به آنالیز دقیق انجام پذیرفت که شامل ۱- آماده سازی نمونه ۲- استخراج اورانیوم ۳- تعیین PSA بهینه ۴- تصحیح انتقالات ۵- رسم نمودار کانال یابی ۶- رسم نمودار کالیبراسیون ۷- تأیید و تصدیق روش با تست‌های معتبر آماری، بود.

روش کار:

(۱) تجهیزات و مواد مورد استفاده



بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

تجهیزات مورد استفاده شامل دستگاه شمارنده سنتیلاسیون مایع، ترازوی دیجیتال، هیتر استیرر، شیکر (Shaker)، pH Meter و Oven می باشد. مواد استفاده شده شامل خاک آژانس با کد IAEA375، محلول استاندارد اورانیوم طبیعی، دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید (DTPA)، بیس (۲-اتیل هگزیل)-فسفات (HDEHP)، محلول آمونیاک ۲۵٪، اسید نیتریک ۶۵٪، آب اکسیژنه ۳۰٪، هیدروکسید سدیم، کوکتایل (Cocktail)، اسید پرکلریک ۷۲٪، اسید هیدرو فلوریک ۴۸٪، اسید هیدرو کلریک ۳۷٪، اسید بوریک (H_3BO_3)، سدیم نیتريت ($NaNO_2$) و آب مقطر می باشد.

۲) آماده سازی نمونه

نمونه خاک، خرد شده و با الک مش ۱۰ الک می گردد. مقداری از نمونه در هاون چینی ساییده شده و با الک مش ۸۰ الک می گردد. برای خشک شدن، نمونه دردمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد توسط آن حرارت داده می شود. مقدار ۰/۵ گرم از خاک خشک شده حاصل از مش ۸۰، با دقت وزن شده و به داخل یک بشر تفلونی ۱۰۰ میلی لیتری انتقال می یابد.

با استفاده از اسید فلئوریدریک، سیلیس موجود در خاک حل شده و با استفاده از اسید پرکلریک مواد آلی آن از بین می رود. اسید نیتریک برای انحلال بقیه مواد موجود در خاک بکار برده می شود. اسید پرکلریک اضافه، با استفاده از اسید کلریدریک، و باقیمانده اسید فلئوریدریک با اسید بوریک خارج می شود. مرحله نهایی انحلال و همچنین رنگبری محلول، با آب اکسیژنه انجام می شود. با اضافه کردن سدیم نیتريت، آب اکسیژنه مازاد موجود در محلول از بین می رود. حجم محلول حاصل با افزودن آب مقطر، به ۱۰۰ میلی لیتر رسانده می شود. سپس DTPA به نمونه اضافه شده و پس از تنظیم pH اورانیوم نمونه با استفاده از ترکیب HDEHP و کوکتایل، استخراج می شود [۲].

۳) انجام کالیبراسیون

الف) بدست آوردن آلفای واقعی:

با توجه به این که براساس PSA انتخابی مقداری انتقال آلفا به بتا وجود دارد، باید ابتدا میزان این انتقال در نمونه های خاک بدست آید. بدین منظور، نمودار $\frac{C \text{ rate}_\alpha(\text{read})}{C \text{ rate}_\alpha(\text{real})}$ برحسب SQPE با استفاده از پساب استخراج نمونه خاک برای $PSA = 50$ رسم گردید. برای انجام این کار، مقدار مشخصی از محلول استاندارد اورانیوم به آب مقطر اضافه شد. نمونه آماده سازی شده در، $PSA = 50$ و مقادیر مختلف SQPE که توسط محلول پساب استخراج اعمال شده بود، شمارش شد. مقدار $C \text{ rate}_\alpha(\text{Real})$ نشان دهنده آلفای حقیقی $[C \text{ rate}_\alpha(\text{Read}) + C \text{ rate}_\beta(\text{Read})]$ و فاکتور T_R بیانگر نسبت $\frac{C \text{ rate}_\alpha(\text{Read})}{C \text{ rate}_\alpha(\text{Real})}$ در هر SQPE است (جدول ۱ و نمودار ۱).



بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

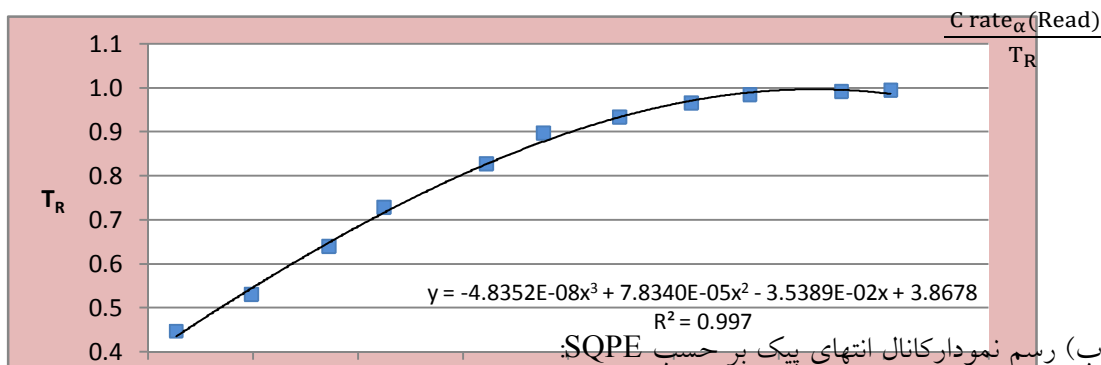
جدول (۱) مقادیر T_R متناسب با هر SQPE

SQPE	Channel	C rate α (Read)	C rate β (Read)	C rate α (Real)	T_R
776.65	659	3430.2	24.983	3455.2	99.3%
764.92	648	3337.2	33.977	3371.2	99.0%
743.13	631	3350.2	58.942	3409.2	98.3%
729.37	619	3329.3	123.42	3452.7	96.4%
712.35	605	3201.9	235.27	3437.1	93.2%
694.16	595	3047.4	356.26	3403.7	89.5%
680.62	574	2790.3	586.93	3377.2	82.6%
656.18	556	2459.3	923.88	3383.2	72.7%
643.10	542	2208.6	1255.7	3464.2	63.8%
624.66	523	1803.8	1609.9	3413.7	52.8%
606.65	503	1495.0	1852.2	3347.2	44.7%

معادله خط حاصل از نمودار ۱، به صورت زیر بدست آمد:

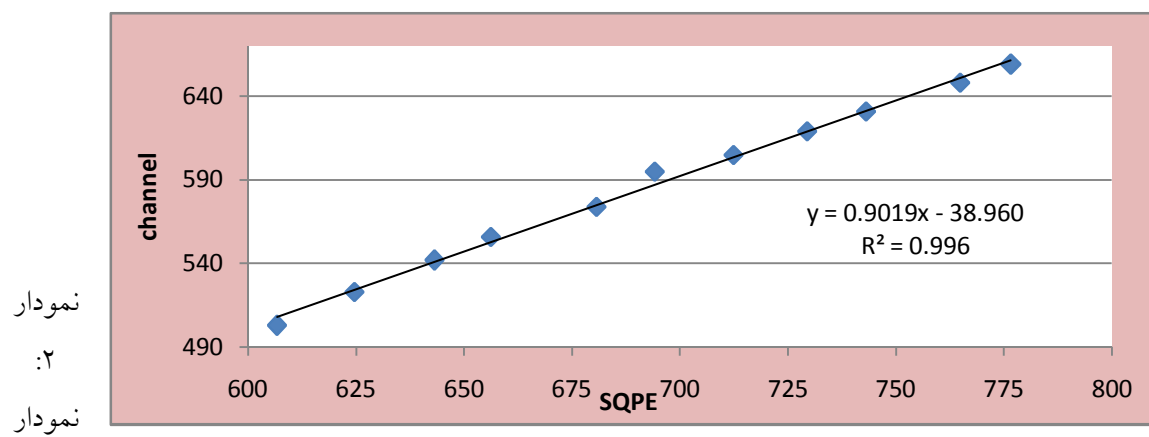
$$(1) T_R = \frac{C \text{ rate}_\alpha(\text{Read})}{C \text{ rate}_\alpha(\text{Real})} = -4.8352 \times 10^{-8} (\text{SQPE})^3 + 7.8340 \times 10^{-5} (\text{SQPE})^2 - 3.5389 \times 10^{-2} (\text{SQPE}) + 3.8678$$

$$C \text{ rate}_\alpha(\text{Real}) = \quad (2)$$



در نمونه‌های روتین با توجه به پایین بودن SQPE، انتهای پیک قابل تشخیص نیست. بنابراین با استفاده از داده‌های

جدول ۱، نمودار انتهای کانال بر حسب SQPE رسم می‌گردد (نمودار ۲).





بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۷ و ۸ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

کانال انتهایی پیک متناسب با هر SQPE

از نمودار ۲، رابطه زیر بدست می آید:

$$\text{Channel} = 0.9019 \times \text{SQPE} - 38.960 \quad (3)$$

(ج) رسم نمودار کالیبراسیون:

جهت رسم نمودار کالیبراسیون ppm (mg/kg) بر حسب C rate واقعی، مراحل زیر انجام شد:
از یک نمونه خاک محیطی آنالیز شده توسط دستگاه ICP-MS، استفاده شد. بدین صورت که چهار غلظت متفاوت از نمونه (با افزایش محلول استاندارد گواهی شده به نمونه خاک) آماده سازی شد. سپس هر نمونه در مد آلفا بتا و PSA=50 چهار بار شمارش شده و با استفاده از رابطه ۱، آلفای واقعی آن محاسبه و نمودار غلظت اورانیوم نسبت به میانگین آلفای واقعی رسم شد (جدول ۲ و نمودار ۳).

جدول ۲) چهار غلظت مختلف از خاک و آهنگهای شمارش خوانده شده و واقعی مربوط به آنها

C _U	SQPE	C rateα(Read)			
1.75	731.93	3.03	97.5%	3.10	2.92
	733.17	2.73	97.7%	2.80	
	731.28	2.82	97.4%	2.89	
	732.54	2.82	97.6%	2.89	
2.55	687.36	3.09	85.3%	3.62	3.60
	684.86	3.03	84.4%	3.59	
	684.20	3.24	84.1%	3.85	
	686.80	2.85	85.1%	3.34	
6.15	717.42	5.72	94.6%	6.04	6.42
	721.05	6.34	95.4%	6.65	
	715.67	6.23	94.2%	6.62	
	719.28	6.05	95.0%	6.37	
8.95	722.09	8.56	95.6%	8.95	8.59
	719.06	8.02	95.0%	8.45	
	720.18	8.02	95.2%	8.42	
	717.39	8.07	94.6%	8.53	



بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

نمودار ۳: نمودار کالیبراسیون

معادله خط حاصل از کالیبراسیون، جهت محاسبه غلظت اورانیوم نمونه، به صورت زیر بدست آمد:

$$C_U = 1.2744 \times C_{rate\alpha}(\text{Real}) - 2.0093 \quad (4)$$

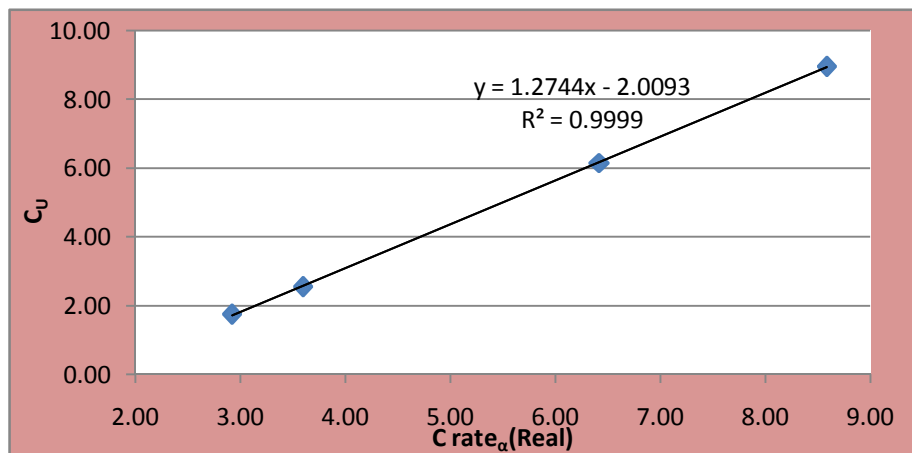
C_U : غلظت اورانیوم بر حسب ppm

نتایج:

جهت تأیید، یک نمونه خاک آژانس با غلظت 1.86 ± 0.2 ppm [۳]، هشت بار آماده‌سازی و شمارش شد. غلظت اورانیوم به روش فوق بدست آمد (جدول ۳).

جدول ۳) غلظت محاسبه شده اورانیوم خاک آژانس و بازیابی بدست آمده

SQPE	C rate α (Read)		C rate α (Real)	C_U (ppm)	Avg. C_U (ppm)	Reference Value(ppm)	Recovery	Avg. Recovery
719.73	2.47	95.1%	2.59	1.30	1.55	1.86	69.87%	83.03%
719.69	2.46	95.1%	2.59	1.29			69.17%	



726.22	2.69	96.5%	2.79	1.54			83.03%	
736.02	2.60	98.1%	2.65	1.37			73.64%	
728.20	2.99	96.8%	3.09	1.93			103.5%	
728.51	2.66	96.9%	2.74	1.49			80.08%	
719.81	2.70	95.1%	2.84	1.61			86.40%	
671.28	2.40	78.7%	3.04	1.88			100.87%	

بحث و نتیجه گیری:

نتیجه آنالیز خاک آژانس با روش مذکور با درصد بالایی (۸۳/۰۳٪) با غلظت واقعی همخوانی دارد. همچنین با انجام تست های ارزیابی آماری، مانند En نتیجه مذکور مورد تأیید واقع می گردد. همچنین روش مذکور موفق به اخذ تأییدیه ISO/IEC 17025 از مرکز ملی تأیید صلاحیت ایران گردیده است.



بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۷ و ۸ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

سپاسگزاری:

بدینوسیله از زحمات تمامی مسئولان و همکاران محترمی که در مراحل مختلف انجام، صحت‌گذاری و اخذ تأییدیه‌های روش مذکور نهایت همکاری را داشته‌اند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

مراجع:

- ۱]-Standard test method for uranium in drinking water by high-resolution Alpha-Liquid-Scintillation spectrometry ,ASTM,D 6239-2009.
- ۲]- Rapid determination of uranium activity and concentration in water by Alpha-Liquid-Scintillation - with Alpha/Beta discrimination, J.Aupiais,2004.
- ۳]-IAEA Analytical Quality Control Services Reference Materials Catalogue 2004-2005,first edition,January 2004.