

کالیبراسیون سیستم اسپکترومتری گاما و کنترل کیفی نتایج آنالیز عناصر کمیاب خاکی در نمونه های محیطی به روش فعال سازی نوترونی دستگاهی

علی اصغر فتحی وند*، حسین خلفی، سید مهدی بطحایی

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها

چکیده:

اگر چه روش های متعددی به منظور اندازه گیری کیفی و کمی عناصر در نمونه های محیطی وجود دارد ولی در پاره ای از موارد آنالیز عنصری به روش فعال سازی نوترونی دستگاهی به دلیل غیر مخرب بودن و امکان اندازه گیری هم زمان تعداد قابل توجهی از عناصر در یک نمونه بر روش های دیگر اندازه گیری ترجیح داده می شود. در این تحقیق نحوه کالیبراسیون انرژی و راندمان آشکارساز پرتوهای گاما با قدرت تفکیک بالا (2 keV) و راندمان نسبی ۱۰ درصد از نوع ژرمانیوم خالص (High Purity Germanium) به همراه کنترل کیفی اندازه گیری ها در آنالیز عناصر کمیاب خاکی در نمونه های شن و خاک به روش فعال سازی نوترونی ارائه شده است. نتایج حاصل از کنترل کیفی اندازه گیری ها نشان دهنده کارایی مناسب سیستم و روش اندازه گیری می باشد.

کلید واژه: کالیبراسیون انرژی و راندمان، نمونه های محیطی، عناصر کمیاب خاکی، فعال سازی نوترونی دستگاهی، کنترل کیفی

مقدمه:

اندازه گیری عناصر کمیاب خاکی به دلیل نقش مهم آنها در مطالعات ژئوشیمیایی اهمیت ویژه ای دارد. نحوه توزیع این عناصر در پوسته زمین نشان دهنده چگونگی فرایند تکاملی در مطالعات زمین شناسی بوده و اطلاعات مورد نیاز جهت تعیین قدمت سنگ های آذرین را در اختیار می گذارد [۱ و ۲]. امروزه استفاده از این عناصر در صنایع گوناگون نظیر پالایشگاه نفت و متالورژی، ساخت سرامیک، شیشه، قطعات الکترونیکی، ابر رساناها، نیمه هادی ها و همچنین مهندسی هسته ای بسیار متداول می باشد [۳ و ۴]. از طرف دیگر گسترش کاربرد این عناصر، احتمال آلودگی محیط زیست را افزایش داده و در نتیجه اندازه گیری این عناصر در هنگام اجرای برنامه های پایش محیطی بسیار ضروری به نظر می رسد. در این راستا آنالیز عنصری نمونه های محیطی به روش فعال سازی نوترونی دستگاهی به دلیل قابلیت اندازه گیری غلظت بسیار پایین عناصر از جمله روش های اندازه گیری متداول می باشد. در این روش اندازه گیری سیستم های اسپکترومتری گاما با آشکارساز از نوع HPGe پس از پرتو دهی نوترونی نمونه ها برای اندازه گیری رادیونوکلئیدهای ساطع کننده پرتوهای گاما بکار می روند. با توجه به امکان غلظت بسیار کم عناصر مورد نظر در نمونه های محیطی لازم است تا سیستم شمارش و آشکارساز آن دقیقاً با همان شرایطی که نمونه ها



مورد شمارش قرار می گیرند کالبره شده و کنترل کیفی اندازه گیری ها به منظور حصول اطمینان از صحت و دقت اندازه گیری ها انجام پذیرد.

تا چندی پیش جهت کالیبراسیون راندمان سیستم های یاد شده از چشمه های پرتوزای استاندارد که دارای پرتوهای گامای آبشاری (Gamma Ray Cascade) هستند، مثل ^{152}Eu استفاده میگردید. امروزه با توجه به احتمال بسیار زیاد ایجاد پدیده همزمانی (Coincidence Effect) به منظور کالیبراسیون دقیق راندمان سیستم طیف سنجی گاما از چشمه های کالیبراسیون استاندارد که تا حد امکان فاقد اثرات فوق باشند استفاده می شود [۵۰۶]. همچنین کنترل کیفی اندازه گیری ها معمولاً توسط آنالیز عنصری نمونه های کنترل کیفی (مواد مرجع از آژانس بین المللی انرژی اتمی) همراه با آنالیز نمونه ها صورت می پذیرد.

روش کار:

در کالیبراسیون حاضر از آشکارساز ژرمانیوم خالص با قدرت تفکیک بالا ۲ keV استفاده گردیده است. روشهای متعددی برای کالیبراسیون انرژی و راندمان آشکارسازها وجود دارد که در این تحقیق از چشمه استاندارد ^{152}Eu به منظور کالیبراسیون انرژی و چشمه های استاندارد نقطه ای شکل شامل ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{133}Ba با پرتوایی $10 \mu\text{Ci}$ (از آژانس بین المللی انرژی اتمی) که به لحاظ ژئومتری مشابه با نمونه ها می باشند، به منظور کالیبراسیون راندمان سیستم طیف سنجی گاما استفاده شده است. کالیبراسیون انرژی سیستم اسپکترومتری گاما در واقع مشخص کننده رابطه بین انرژی فتوییک و شماره کانال در آنالیز کننده چند کاناله (MCA) میباشد. امروزه با سیستمهای پیشرفته، کالیبراسیون انرژی با سرعت و دقت بیشتر انجام می گیرد. با داشتن حداقل دو انرژی و شماره کانال آنها در آنالیز کننده چند کاناله (MCA) می توان معادله خط مستقیم $Y=mX+b$ را که رابطه بین انرژی و کانال مربوطه می باشد را نوشت. در این معادله X شماره کانال، Y انرژی، m ضریب keV/ch و یا به عبارتی ضریب زاویه خط میباشد، b نمایانگر کانال شماره صفر (عرض از مبدا) می باشد. جهت کالیبراسیون انرژی سیستم اسپکترومتری گاما در آزمایشگاه محیط زیست از چشمه استاندارد ^{152}Eu استفاده شده است. کالیبراسیون انرژی سیستم می بایست برای پایداری باید بطور روزانه بررسی گردد و بهترین چشمه برای این منظور ^{226}Ra می باشد که با دخترانش در حالت تعادل پایدار قرار دارند. این چشمه دارای چهار فتوییک مناسب ۳۵۲ keV، ۶۰۹ keV، ۱۱۲۰ keV، ۱۷۶۵ keV می باشد. ترجیحاً سیستم طوری تنظیم میگردد که پیک (۶۶۱ keV) Cs ۱۳۷ در یک سوم کل طیف قرار گیرد و پیشنهاد می گردد که رابطه بین انرژی و کانال برابر با ۰/۵ keV برای هر کانال باشد [۷].

جهت آنالیز کیفی و کمی نمونه ها به روش فعال سازی نوترونی علاوه بر کالیبراسیون انرژی کالیبراسیون راندمان نیز مورد نیاز می باشد. کالیبراسیون راندمان سیستم اسپکترومتری گاما باید با دقت فراوان انجام گیرد زیرا میزان کمی پرتوایی عناصر در نمونه ها بستگی به دقت این کالیبراسیون دارد. در تئوری، تعریف

کالیبراسیون راندمان بسیار ساده می باشد و آن نسبت تعداد فوتونهای ثبت شده توسط سیستم از آشکارساز به تعداد واقعی تابش شده از چشمه می باشد.

$$\varepsilon(E) = \frac{N}{R} \quad (1)$$

که در رابطه فوق :

$\varepsilon(E)$: راندمان شمارش ، مربوط به انرژی رادیونوکلئید مورد نظر

N : میزان شمارش و

R : تعداد فوتونهای ساطع شده از چشمه

می باشند.

در این تحقیق جهت کالیبراسیون راندمان پس از شمارش چشمه ها، فتو پیک های مناسب در انرژی های متفاوت انتخاب گردیده و راندمان سیستم طیف سنجی در انرژی های متفاوت محاسبه شده است.

به منظور کنترل کیفی اندازه گیری ها لازم است تا نمونه های کنترل کیفی نیز به همراه نمونه ها و همانند یک نمونه مجهول آنالیز شده و نتایج آنالیز عنصری نمونه های کنترل کیفی با مقادیر غلظت های گزارش شده در گواهی آن مقایسه شوند. در این تحقیق جهت آنالیز عنصری به روش فعال سازی نوترونی نسبی از مواد مرجع Soil7 به عنوان نمونه کنترل کیفی و SDN-1 به عنوان استاندارد استفاده شده است. بدین منظور ۱۰ میلی گرم از هر یک از مواد مرجع توزین شده و سپس بطور همزمان و به مدت یکسان توسط نوترون های حرارتی در راکتور تحقیقاتی تهران پرتو دهی شده و پس از طیف گیری با استفاده از ماده استاندارد SDN-1 غلظت عناصر Ce, Eu, La, Lu, Sm, Yb بر حسب ppm و عدم قطعیت اندازه گیری ها در حدود اطمینان ۹۵٪ برای Soil7 محاسبه شده و با مقادیر گزارش شده برای غلظت عناصر فوق در گواهی این ماده مرجع، مقایسه شده است. ارزیابی نتایج اندازه گیری ها بر اساس معیارهای ارائه شده توسط آژانس بین المللی انرژی اتمی به منظور کنترل کیفی اندازه گیری ها به شرح ذیل صورت گرفته است [۸].

الف- صحت اندازه گیری ها تنها در صورتیکه رابطه (۲) برقرار باشد، قابل قبول می باشد.

$$| \text{ValueIAEA} - \text{ValueAnalyst} | \leq 2.58 \times (\text{unc}^2\text{IAEA} + \text{unc}^2\text{Analyst})^{1/2} \quad (2)$$

در رابطه فوق:

ValueIAEA غلظت گزارش شده برای عنصر مورد نظر

ValueAnalyst غلظت اندازه گیری شده عنصر مورد نظر

uncIAEA عدم قطعیت گزارش شده برای غلظت عنصر مورد نظر و

uncAnalyst عدم قطعیت در اندازه گیری عنصر مورد نظر

می باشند.

همچنین دقت اندازه گیری ها در صورت برقراری رابطه (۳) پذیرفته می شود.

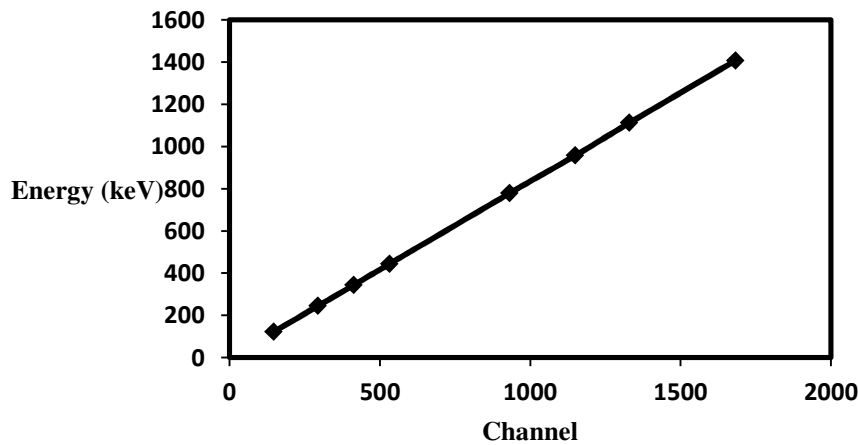
$$\sqrt{\left(\frac{unc.IAEA}{Value_{IAEA}}\right)^2 + \left(\frac{unc.Analyst}{Value_{Analyst}}\right)^2} \times 100\% \leq 5-10\% \quad (3)$$

بر این اساس و به منظور کنترل کیفی اندازه گیری ها غلظت اندازه گیری شده عناصر با مقادیر گزارش شده مقایسه شده و نتایج ارزیابی ها ارائه شده است.

نتایج:

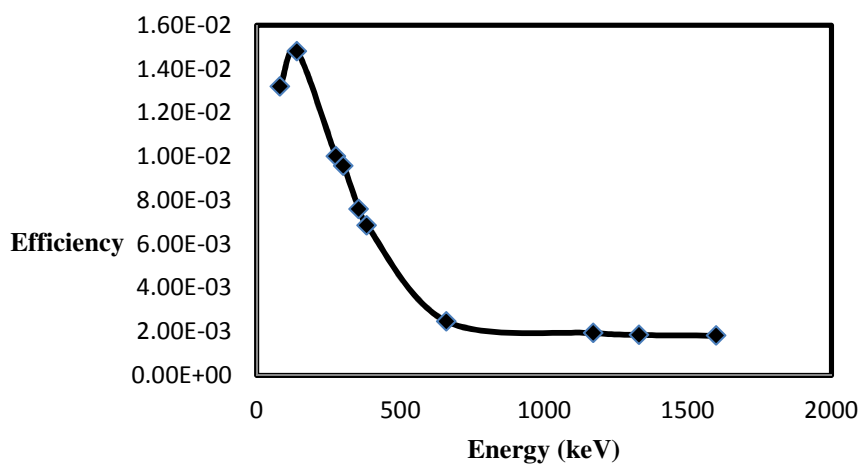
شکل ۱ نشان دهنده کالیبراسیون انرژی سیستم می باشد که رابطه مربوط به آن عبارتست از:

$$Y = 0.8361X - 1.1176 \quad (4)$$



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون انرژی سیستم اسپکترومتری گاما با آشکار ساز ژرمانیوم خالص.

همچنین منحنی راندمان- انرژی در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- منحنی کالیبراسیون راندمان - انرژی سیستم اسپکترومتری گاما برای آشکار ساز HPGe با

استفاده از چشمه های نقطه ای شکل به فاصله ۴ سانتیمتری از آشکار ساز.

به منظور ارزیابی اندازه گیری ها غلظت عناصر اندازه گیری شده به همراه غلظت های گزارش شده در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. مقایسه غلظت های اندازه گیری و گزارش شده عناصر کمیاب خاکی در ماده مرجع Soil7.

عنصر	غلظت اندازه گیری شده ppm	انحراف معیار (حدود اطمینان 95%)	غلظت گزارش شده ppm	انحراف معیار (حدود اطمینان 95%)
La	27.1	25.8-28.5	28	27-29
Sm	4.8	4.5-5.1	5.1	4.8-5.5
Ce	55.8	49.7-61.9	61	50-63
Yb	2.2	2.1-2.7	2.4	1.9-2.6
Eu	0.91	0.85-0.95	1	0.9-1.3
Lu	0.33	0.31-0.36	0.3	0.1-0.4

بر این اساس و به منظور کنترل کیفی اندازه گیری ها غلظت اندازه گیری شده عناصر با مقادیر گزارش شده مقایسه شده و نتایج ارزیابی ها در جدول (۲) منظور شده است.

جدول ۲. نتایج ارزیابی غلظت های اندازه گیری شده عناصر کمیاب خاکی در ماده مرجع Soil7.

عنصر	معیار دقت اندازه گیری ها			معیار صحت اندازه گیری ها		نتیجه نهایی ارزیابی
	$ Value_{IABA} - Value_{Analyst} \leq 2.58 * \sqrt{unc_{IABA}^2 + unc_{Analyst}^2}$	status	%	status		
La	0.90	2.16	قبول	3.1	قبول	قبول
Sm	0.30	0.59	قبول	4.6	قبول	قبول
Ce	5.2	11.5	قبول	7.6	قبول	قبول
Yb	0.20	0.68	قبول	9.9	قبول	قبول
Eu	0.09	0.26	قبول	10	قبول	قبول
Lu	0.03	0.19	قبول	25	رد	رد

بحث و نتیجه گیری:

سیستم اسپکترومتری گاما در آزمایشگاه محیط زیست گروه پژوهشی کاربرد پرتوها در صنعت با استانداردهای موجود و روشهای ارائه شده کالیبره شده و تضمین کیفیت اندازه گیری ها توسط بررسی پایداری کالیبراسیون انجام گرفته، صورت می پذیرد. همچنین به منظور کنترل کیفی نتایج اندازه گیری ها، آنالیز نمونه های کنترل کیفی (مواد مرجع) به همراه نمونه ها و همانند یک نمونه مجهول ضروری می باشد. مقایسه غلظت عناصر اندازه گیری شده در نمونه های کنترل کیفی با مقادیر گزارش شده ، با استفاده از معیار های ارائه شده توسط آژانس بین المللی انرژی اتمی بخوبی نشان دهنده چگونگی کیفیت اندازه گیری ها می باشد. با در نظر گرفتن غلظت بسیار کم عناصر کمیاب خاکی در محیط پیرامون ما، ارائه روش های مناسب جهت کنترل کیفیت اندازه گیری ها بسیار ضروری می باشد. در این تحقیق ضمن توضیح معیار های ضروری برای کنترل کیفی اندازه گیری ها در نمونه های خاک و شن، چگونگی ارزیابی نتایج آنالیز نمونه کنترل کیفی (ماده مرجع Soil7) در آزمایشگاه محیط زیست ارائه شده است. بررسی نتایج ارزیابی های صورت گرفته نشان دهنده صحت و دقت خوب اندازه گیری عناصر Ce, Eu, La, Lu, Sm, Yb در نمونه های محیطی (خاک و شن) در آزمایشگاه محیط زیست با استفاده از روش ارائه شده می باشد. همانطور که از جدول ۱ مشخص است مردود بودن نتیجه اندازه گیری عنصر Lu بیشتر به دلیل انحراف معیار بسیار بالای گزارش شده برای این عنصر به دلیل غلظت بسیار کم آن می باشد.

مراجع:

- 1- P.,Henderson., "General Geochemical Properties and Abundance of the Rare Earth Elements" .,Henderson P(Ed) Rare Element Geochemistry, Ch.1,Elsevier, Amesterdam, PP 1-32.(1984).
- 2- S.E,Humphris., "The Mobility of Rare Earth Elements in the Crust" in:Humphris, S.E(Ed), Rare Earth Elements Geochemistry, Ch .q,Elsevier, Amesterdam , PP 317-342.(1984).
- 3- E.,Orvini ,M,Spenzi, A.,Salvini and C,Herborg., Rare Earth Elements Determination in Environmental Matrics by INNA, Microchemical Journal67,97-104.(2000)
- 4- N.E Topp., "The Chemistry or Rare Earth Elements" Ch.12,Elsevier ,Amesterdam, PP 143-154.(1965).
- 5- Bjurman B., Erlandsson B., Fink R. and Mattson S., "Efficiency determination of germanium gamma detectors for large samples." ,FAO Report D 40115-A 3, 1984.
- 6- Bjurman B., Erlandsson B. and Mattson S., "Efficiency Calibration of Ge-Spectrometers for measurements on environmental samples" , Nucl. Instr. And Meth A262, 1987.
- 7- International Atomic Energy Agency (IAEA), "Measurement of radionuclides in food and the environment." Technical Report Series No. 295, 1989.
- 8- Agency's Laboratories, A2444 Seibersdorf , Austria. First ALMERA Proficiency fest (2000). Information on the evaluation procedure.