



اندازه گیری تریتیوم طبیعی در آب های زیر زمینی با استفاده از غنی سازی الکترولیزی (مطالعه موردی: استان گلستان)

ایمان کریمی راد^۱، موسی حسام^۲، علی بهرامی سامانی^۳، عبدالمجید ایزدپناه^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی آب دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، گرگان، ایران
ikarimirad@yahoo.com

۲- استادیار، گروه مهندسی آب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، گرگان، ایران
mhesam@yahoo.com

۳- استادیار، پژوهشکده چرخه سوخت سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران
asamani@aeoi.org.ir

۴- استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران
amjizadpanah@yahoo.com

چکیده

اندازه گیری تریتیوم موجود در هوا و آب از لحاظ مسائل پرتوگیری و محاسبه میزان آلودگی های رادیواکتیو بسیار حائز اهمیت است. در هیدرولوژی آب های سطحی و زیرزمینی استفاده از ردیاب های ایزوتوپی روشی با ارزش برای مطالعات آب شناسی و مدیریت منابع آب محسوب می شود. ناپایداری تریتیوم این امکان را می دهد که با اندازه گیری غلظت آن در آب، بتوان سن آن را محاسبه نمود. داده های سن آب زیرزمینی به عنوان ابزاری برای تخمین نرخ تغذیه آب زیرزمینی، سرعت های افقی و عمودی جریان، مطالعه روند آلودگی آب زیرزمینی و بسیاری دیگر محسوب می شود. کاهش غلظت تریتیوم در محیط به دنبال معاهده منع انجام آزمایشات هسته ای باعث شد غلظت تریتیوم در طبیعت دوباره به میزان طبیعی خود (۵ TU) بازگردد و اندازه گیری میزان آن بسیار مشکل شود. یکی از روش های دقیق برای اندازه گیری مقدار تریتیوم شمارش سوسوزن مایع است. غلظت ۱۵ TU- به طور مستقیم با این روش قابل اندازه گیری است و برای غلظت های کمتر تریتیوم، بعد از تقطیر جهت زدودن ناخالصی ها و مواد آلی، لازم است تغلیظ یا غنی سازی انجام شود. این تحقیق ضمن ارائه دستورالعمل کاربردی سنجش غلظت تریتیوم در مقیاس بسیار کم و به روش غنی سازی الکترولیزی، به ضریب تغلیظ ۶/۶ نیز دست یافت. به عبارت دیگر غنی سازی الکترولیزی به روش انجام شده در این تحقیق قادر خواهد بود مقادیر تریتیوم زیر ۱ TU را قابل اندازه گیری نماید که این خود به معنی قابلیت استفاده از تریتیوم در مطالعات هیدرولوژیکی در بازه زمانی حدود ۵۰ سال می باشد.

واژه های کلیدی: آب زیرزمینی، رادیوایزوتوپ، تریتیوم، غنی سازی الکترولیزی

مقدمه

یکی از مواد رادیواکتیو موجود در طبیعت گاز تریتیوم است که یک ماده پرتوزای گسیلنده بتا می باشد. اولین عنصر شیمیایی جدول تناوبی هیدروژن است که گازی بی رنگ و بی مزه بوده و با نماد H نشان داده می شود. هیدروژن دارای ۳ ایزوتوپ می باشد: (ایزوتوپ به ویژه هسته هایی گفته می شود که دارای عدد اتمی یکسان بوده ولی در تعداد نوترونها با هم فرق دارند).

۱. هیدروژن با نماد H و جرم اتمی یک که ۹۹/۹۸٪ این عنصر را تشکیل می دهد.

۲. دوتریم با نماد D و جرم اتمی دو، دومین ایزوتوپ عنصر هیدروژن می باشد که ۰/۰۲٪ فراوانی دارد.

۳. تریتیوم با نماد T و جرم اتمی سه، تنها ایزوتوپ رادیواکتیو هیدروژن است که در حالت طبیعی بسیار کم بوده، اما بطور مصنوعی از طریق واکنشهای مختلف هسته ای در شتابدهنده ها و راکتورها تولید می شود که علت تهیه آن کاربردهای وسیع آن می باشد. با توجه به اینکه تریتیوم یک رادیوایزوتوپ است (رادیوایزوتوپ به ایزوتوپهایی از عناصر گفته می شود که به علت ناپایدار بودن ساختار هسته ای از خود فوتون و ذرات مختلف گسیل می کنند) لذا با ساطع نمودن پرتوهای بتای منفی (تبدیل یک نوترون به پروتون) به هلیوم با عدد جرمی ۳ تبدیل می شود و در این فرآیند به هیچ وجه نشر اشعه گاما رخ نمی دهد. تریتیوم ساطع کننده پرتو β با ماکزیمم انرژی ۱۸ keV (کیلو الکترون ولت = keV) است که این ذرات β توسط لایه ای از هوا با ضخامت ۷ mm یا کاغذی با ضخامت ۰/۱ mm کاملاً متوقف می شوند (WHO, 1989). سرعت واپاشی به صورت قراردادی با نیمه عمر بیان می شود و آن مدت زمانی است که تعداد مشخصی از اتم های یک عنصر رادیواکتیو به نصف میزان اولیه ی خود برسد (Mazor, 2004). نیمه عمر تریتیوم ۱۲/۴۳ سال می باشد.

اندازه گیری تریتیوم موجود در هوا و آب از لحاظ مسائل پرتوگیری و محاسبه میزان آلودگی های رادیواکتیو بسیار حائز اهمیت می باشد و بسیاری از سازمان های بین المللی که مرتبط با سلامتی افراد و محیط زیست و مواد رادیواکتیو هستند برای اندازه گیری آن اقدام می کنند و قوانین بسیار زیادی را برای تمام مواد رادیواکتیو از لحاظ حد مجاز آنها در محیط (هوا و آب و خاک و غیره) وضع کرده اند (IAEA, 2000).

کاربرد رادیوایزوتوپ به عنوان یک ردیاب به وسیله کارهای اولیه یک دانشمند مجاری به نام پروفیسور جورج هوسی^۱ مطرح شد. وی مفهوم ردیاب را در بسیاری از زمینه ها به کار برد، که شامل علم پزشکی و زیست شناسی می شد و بر اساس همین فعالیت جایزه نوبل به وی تعلق گرفت. در این کاربردها، یا رادیوایزوتوپ ها به طور محکم به یک ماده می چسبند و یا خود به طور طبیعی جزئی از ماده ردیابی شونده ای هستند که مسیر آن در سیستم (یک محفظه واکنش، یک گیاه یا حتی یک گونه زنده) مورد مطالعه قرار می گیرد (Evans and Muramatsu, 1977).

در هیدرولوژی آب های سطحی و زیرزمینی استفاده از ردیاب های ایزوتوپی روشی با ارزش برای مطالعات آب شناسی و مدیریت منابع آب محسوب می شود. در این روش علاوه بر زمینه منشاء یابی رسوبات که به منظور تعیین مناطق فرسایش پذیر انجام می گیرد، ایزوتوپ های پایداری همچون ^2H و ^{18}O و رادیوایزوتوپ هایی طبیعی موجود در محیط همچون ^3H و ^{14}C و نیز ردیاب های مصنوعی جهت تعیین پارامترهای فرآیندی آب های زیرزمینی مانند درصد اختلاط، زمان اقامت و سرعت جریان استفاده شده اند (Sood et al., 1994). نشت یابی لوله های مدفون و سدها از دیگر کاربردهای ردیاب های رادیواکتیو است (Arnikar, 1990).

¹ Prof. George Hevesy

تریتیوم دارای نیمه عمری معادل ۱۲/۳ سال می باشد، بنابراین پس از ۱۲/۳ سال $\frac{1}{2}$ و پس از ۲۴/۶ سال تنها $\frac{1}{4}$ تعداد اولیه ی اتم های آن باقی می ماند. غلظت تریتیوم در آب با نسبت اتم های آن به اتم های هیدروژن معمولی بیان می شود، که هر 10^{-18} از آن یک واحد تریتیوم (TU) تعریف شده است.

ناپایداری تریتیوم این امکان را می دهد که با اندازه گیری غلظت آن در آب مورد نظر سن آن، یعنی مدت زمانی که از بارش آن می گذرد را محاسبه نمایند.

$$^3H = ^3H_0 \ln e^{-\lambda t} \quad (1)$$

که در آن t زمان بر حسب سال، 3H غلظت تریتیوم در زمان t، 3H_0 غلظت اولیه تریتیوم و λ ثابت واپاشی تریتیوم و برابر با ۰/۰۵۶ بر سال می باشد (Kazemi et al., 2006).

داده های سن آب زیرزمینی به عنوان ابزاری برای مطالعه ی مسیرهای جریان و سرعت های افقی و عمودی جریان، تخمین نرخ تغذیه آب زیرزمینی، مطالعه ی روند آلودگی آب زیرزمینی و پیشروی آب دریا و بسیاری دیگر محسوب می شود. ولی به جرات می توان گفت مهم ترین و منحصر به فرد ترین کاربرد مقوله ی سن آب زیرزمینی قابلیت آن برای پاسخ به سوالات درباره ی تجدیدشوندگی یا بازپرسازی منابع آب زیرزمینی است که این مفاهیم نیز به نوبه خود بیانگر اعتبار مخازن آب زیرزمینی و میزان حساسیت و آسیب پذیری آن ها در برابر چالش هایی نظیر آلودگی، خشکسالی و برداشت بی رویه می باشد. همچنین می توان ادعا کرد که سن آب زیرزمینی تنها مفهوم علمی است که نشان می دهد منابع آب زیرزمینی جدید با بارندگی تغذیه شده اند یا این که آب استخراج شده در سفره با فرایندهای آهسته نفوذ که در زمان های دور اتفاق افتاده جمع شده است. این کاربرد در مناطق خشک تر، جایی که بدلیل کمبود و دوره ای بودن بارش ها مساله ی تغذیه همیشه وجود دارد، بیشتر به چشم می آید (Kazemi et al., 2006).

ناچاپان و همکاران (۲۰۰۳) در مطالعه ای با در اختیار داشتن مقادیر تریتیوم نقشه همسن آب زیر زمینی را تهیه کردند و با ترکیب آن با تجزیه و تحلیل های هیدروشیمیایی مناطق تغذیه سفره را جهت اتخاذ راهبردهایی برای افزایش مقدار تغذیه تعیین نمودند (Nachiappan et al., 2003). افراد بسیاری نیز غلظت تریتیوم را در نیمرخ های رطوبت خاک اندازه گیری کرده پس از اندازه گیری غلظت تریتیوم در نمونه ها سرعت نفوذ آب در لایه غیر اشباع را تعیین نموده اند. به عنوان مثال بردنکمپ و همکاران با استفاده از همین نیمرخ تریتیومی خاک سرعت نفوذ متوسط را در منطقه ای از جنوب آفریقا، در حد $\frac{0.15 \text{ متر}}{\text{سال}}$ برآورد کردند (Bredenkamp et al., 1974).

قابلیت استفاده از داده های نیمرخ تریتیوم در تعیین میزان تغذیه سفره آب زیرزمینی اثبات شده است. با بررسی نیمرخ رطوبتی خاک ترنگوال و بارندگی در پرگوریای آفریقای جنوبی مشخص شد که جبهه تریتیومی سالهای ۱۹۵۸ و ۱۹۶۲ و ۱۹۶۴ در طول ۱۰ سال ۳ m نزول کرده و متوسط تغذیه سالانه ۰/۰۳۶ متر یا ۳۶ میلی متر بر سال است. گالسال و همکاران (۲۰۰۱) نیز در تحقیقی تجدید شوندگی آب زیرزمینی را در بازه ای از ۰/۰۳ تا ۳ درصد حجم آبخوان در هر سال تعیین نمود (Le Gal La Salle et al., 2001). مطالعه ای ایزوتوپی در حوزه ای در نیجر بوسیله ی روییدی و همکاران (۲۰۰۳) نشان داد که نرخ تغذیه بین ۵۰ تا ۲۰۰ میلی متر بر سال است (Rueedi et al., 2003). در ضمن آن ها اعلام کردند بیان نرخ دقیق تغذیه بدلیل مشخص نبودن بسیاری پارامترها در این حوضه بسیار مشکل است.

بورونینا و همکاران (۲۰۰۵) با مطالعه بر روی غلظت ایزوتوپ های موجود در آب در قبرس نرخ تغذیه را ۱۳۰-۱۰۰ میلی متر در سال برآورد نمودند (Boronina et al., 2005). کستاندا و همکاران (۲۰۰۳) نیز آبخوان مورد مطالعه ی خود را ترکیبی از سنین مختلف از ۲۷ تا کمتر از ۱۰ سال معرفی کردند (Castaneda et al., 2003). پلاتادمار و آراگواس (۲۰۰۳) در نتیجه تحقیقی

ایزوتوپی در حوزه ای واقع در اسپانیای مرکزی متوسط نرخ تغذیه را $32/2$ میلی متر بر سال بدست آوردند که این معادل $244/7$ میلیون متر مکعب در سال در حوزه مذکور است (Plata-Bedmar and Araguas-Araguas, 2003). آن ها همچنین با توجه به توزیع مکانی تغذیه اظهار داشتند 96 در صد تغذیه ی آبخوان در 46 درصد از سطح آن صورت می گیرد. همین طور اوزیارت و بایاری (۲۰۰۳) نرخ تخلیه را از سفره ای کارستی و با استفاده از رادیوایزوتوپ تریتیوم، $31/5$ مترمکعب بر ثانیه برآورد کردند (Ozyurt and Bayari, 2003).

تریتیوم دارای دو منشاء طبیعی و انسانی است. نوترون های اشعه ی کیهانی در لایه های بالایی جو با نیتروژن واکنش داده و ^{15}N تولید می کنند که بسیار ناپایدار بوده و به کربن معمولی (^{12}C) و تریتیوم شکسته می شود:



اتم های تریتیوم اکسید شده و به آب تبدیل می شوند و به صورت باران وارد آب زیر زمینی می شود. میزان تولید طبیعی تریتیوم 5 TU تعیین شده است. منشاء انسانی تریتیوم مربوط به آزمایش بمب های هسته ای که در سال 1952 در نیم کره ی شمالی آغاز شد می باشد که مقادیر زیادی تریتیوم را به جو اضافه کرد. این میزان در زمان اوج خود در سال 1963 در آمریکا به 10000 TU در یک ماه بارندگی رسید (IAEA, 1989).

یک معاهده ی بین المللی آزمایش سطحی بمب های هسته ای را در سال 1963 متوقف کرد، از آن پس غلظت تریتیوم در بارندگی روندی نزولی را طی نمود (Mazor, 2004). این موضوع از نقطه نظر زیست محیطی خوشایند ولی از نظر هیدرولوژیکی نا مطلوب است، چرا که در پی توقف آزمایشات بمب هسته ای غلظت تریتیوم در طبیعت دوباره به میزان طبیعی خود (5 TU) بازگشت که اندازه گیری میزان آن را بسیار مشکل ساخت. ولی در چند دهه ی اخیر با دست یابی به تجهیزات مدرن و دقیق، شناسایی و شمارش مقادیر ایزوتوپ ها در مقیاس بسیار کم و ناچیز امکان پذیر شده است و دانشمندان را به استفاده از این ابزار قدرتمند در شناسایی فرآیندهای هیدرولوژیکی امیدوار ساخته است. یکی از این روش ها غنی سازی الکترولیزی است. تریتیوم مانند هیدروژن بصورت دو مولکولی یعنی T_2 می باشد و در شرایط عادی گازی شکل است. تفاوت های T_2 و H_2 در جدول ۱ نمایش داده شده است:

جدول (۱): بعضی تفاوت های فیزیکی H_2 و T_2

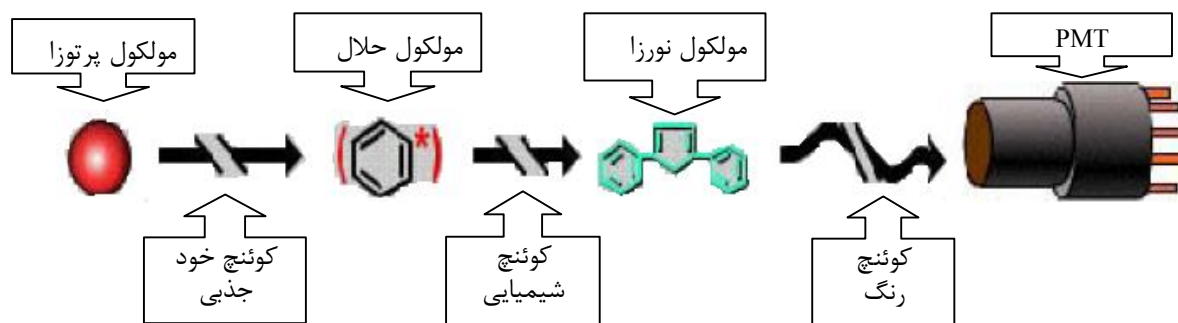
خواص	H_2	T_2
نقطه ذوب ($^{\circ}\text{C}$)	- ۲۵۹/۲۰	- ۲۵۲/۵۴
نقطه جوش در فشار یک اتمسفر ($^{\circ}\text{C}$)	- ۲۵۲/۷۷	- ۲۴۸/۱۲
گرمای بخار (cal/mol)	۲۱۶	۳۳۳
گرمای تصعید (cal/mol)	۲۴۷	۳۹۳

بطور کلی ایزوتوپ های سنگین تر، هم در واکنشها کمتر شرکت می کنند و هم فرآیندها و فشارهای بیرونی روی آنها کمتر موثر است. از نظر شیمیایی، تریتیوم مشابه هیدروژن عمل می کند، اما از آنجا که تریتیوم جرم بزرگتری دارد، در بسیاری از واکنش ها، خیلی کندتر از هیدروژن جایگزین می شود که این خود اساس روش غنی سازی الکترولیزی تریتیوم در آب است. به این معنی که هنگام الکترولیز شدن مولکول های آب عمدتاً مولکول هایی که هیدروژن معمولی دارند در واکنش شرکت کرده و مولکول های حاوی تریتیوم در آب باقیمانده و در نتیجه غلظت آن افزایش می یابد.

مواد و روش ها

یکی از روش های دقیق برای اندازه گیری مقدار تریتیوم در غلظت های بسیار پایین شمارش سوسوزن مایع^۲ است. اساسا فرآیند سنتیلاسیون تبدیل انرژی پدیده واپاشی رادیواکتیو به فوتون های نور می باشد. لوله های فتومولتی پلایر (PMT) نیز برای تعیین و تبدیل فوتون ها به پالس های الکتریکی می باشد. هر فاکتوری که در این فرآیند باعث کاهش بازده انتقال انرژی و یا موجب تضعیف فوتون ها گردد عامل تاریکی یا کوئنچ^۳ نامیده می شود. این عوامل بر سه نوع می باشند:

- ۱- کوئنچ خود جذبی^۴: این کوئنچ زمانی روی می دهد که تشعشع ساطع شده از ماده رادیواکتیو توسط حلال جذب نگردد.
- ۲- کوئنچ شیمیایی: این نوع کوئنچ در مدت انتقال انرژی از حلال به سنتیلاتور^۵ روی می دهد و منجر به کاهش انرژی می گردد.
- ۳- کوئنچ رنگ یا نوری: فوتون های تولید شده، توسط رنگ محلول جذب یا پراکنده می شوند و در نتیجه نور خروجی در دسترس برای اندازه گیری توسط PMT کاهش می یابد. مراحل رخداد انواع کوئنچ در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل (۱): مراحل رخداد پدیده کوئنچ در نمونه

اثر تجمعی کوئنچ کاهش در تعداد فوتون های تولید شده است به طوری که موجب کاهش میزان شمارش در واحد زمان (CPM^6) می شود و بازده شمارش در نمونه تحت تاثیر قرار می گیرد. برای تعیین غلظت پرتوزایی مطلق نمونه (DPM^7) ضروری است که که سطح کوئنچ اولیه نمونه اندازه گیری شود و سپس تصحیحات لازم برای تعیین بازده شمارش اعمال گردد (قنادی مراغه ۱۳۸۴). غلظت TU ۱۵-۱۰ به طور مستقیم با LSC قابل اندازه گیری است. برای آب های پایین تر تریتیوم، بعد از تقطیر جهت زدودن ناخالصی ها و مواد آلی، تریتیوم آب تغلیظ یا غنی سازی می شود. عملیات تقطیر نمونه ها به صورت زیر انجام می شود (دستگاه شکل ۲):

² Liquid Scintillation Counting (LSC)

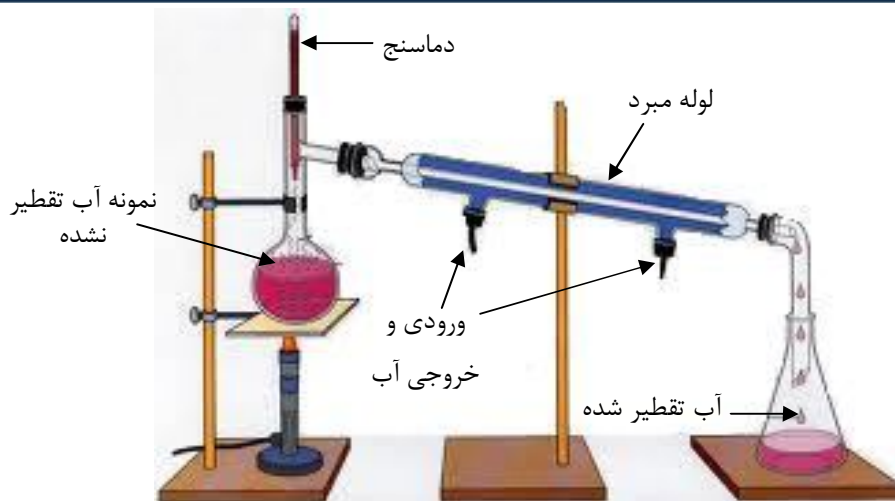
³ Quench

⁴ Self-absorption

⁵ سنتیلاتور ماده ای است که انرژی را جذب کرده و فوتون های نور تولید می کند

⁶ Count Per Minute

⁷ Disintegration Per Minute



شکل (۲): طرح شماتیک دستگاه تقطیر

- ۱- ۳۰۰ ml از نمونه آب را به داخل بالن انتقال داده و ۲۵۰ mg سدیم تیوسولفات جهت تبدیل یون I^- به I_2 اضافه کنید.
 - ۲- ۵۰۰ mg پودر سدیم کربنات جهت قلیایی کردن آب به بالن اضافه و دستگاه تقطیر را مونتاژ کنید.
 - ۳- ضمن کنترل درجه حرارت به گونه ای که شدت جوش خیلی بالا نرود، آب را تقطیر و ۷۵-۵۰ ml اول را دور بریزید. سپس ۱۰۰ ml بعد را در یک شیشه کاملاً تمیز جمع آوری کنید و درب شیشه را کاملاً ببندید. لازم به ذکر است که در طول انجام عملیات تقطیر باید ارتباط نمونه و محیط حداقل گردد.
 - ۴- حرارت دادن را قطع کرده و بقیه محلول داخل بالن را دور بریزید.
- در آزمایشات انجام شده به دلیل نیاز نمونه ها به تغلیظ و اینکه میزان نمونه اولیه مورد نیاز جهت عملیات غنی سازی الکترولیزی ۲۰۰ ml می باشد لازم است که مراحل فوق برای هر نمونه دو بار انجام شود.
- برای راه اندازی دستگاه غنی سازی الکترولیزی سل کاتد داخل آند قرار می گیرد و با عایق هایی که در بالا و پایین کاتد قرار دارد دو الکتروود کاملاً از هم جدا شده اند. الکتروودها با پیچ به هم محکم می شوند تا نمونه با رطوبت هوا در ارتباط نباشد که خطای زیادی ایجاد می کند. نمونه آب از لوله کوچکی که بالای کاتد است وارد و الکتروودها به یک منبع تغذیه جریان برق وصل می شوند و عمل الکترولیز انجام می شود. نباید در حین الکترولیز تبخیر صورت گیرد که این مشکل زمانی پیش می آید که دمای داخل سل ها افزایش یابد و این در طول عمل الکترولیز که فرآیندی گرماده است مورد انتظار می باشد. دما را باید نزدیک صفر درجه نگه داشت تا بیشترین امکان جداسازی ایزوتوپی فراهم آید و کمترین میزان تبخیر را داشته باشیم. برای این کار از دستگاه سردکننده حاوی محلول آب و ضدیخ استفاده شد که الکتروودها داخل استوانه ای به ارتفاع ۳۰ cm و قطر داخلی ۴/۵ cm قرار می گیرند. سیستم تنظیم جریان، ولتاژ دو سر الکتروودها در طول مدت غنی سازی، میزان آمپرساعت و بعضی از فاکتورهای ضروری را تعیین و مشخص می کند.

برای اولین آزمایش کاتد (از جنس آهن) را با الکل (اتانول C_2H_5OH) شسته و خشک نمودیم و سپس به مدت نیم ساعت در ظرف استوانه ای ساخته شده مخصوص حاوی اسید کلریدریک (HCl) در $80^\circ C$ قرار داده و سپس با آب جوش شستشو دادیم و خشک کردیم. در پایان کاتد را داخل همان استوانه شیشه ای ساخته شده محتوی اسید فسفریک (H_2PO_4) $80^\circ C$ برای نیم ساعت قرار دادیم تا فسفاته شود و رنگ آن به خاکستری تبدیل گردد و بالاخره کاتد را بارها با آب جوش شستشو دادیم. سپس کاتد را برای

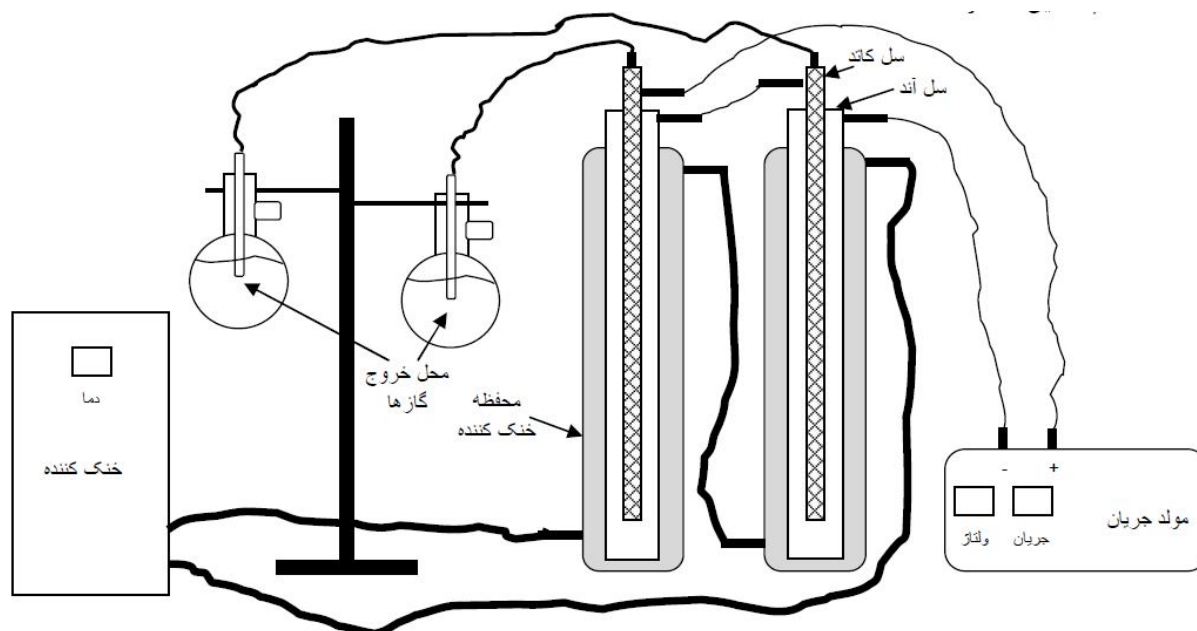
۲۴ ساعت در حرارت 150°C قرار دادیم و آند را نیز پس از شستشو با آب مقطر و خشک کردن به همراه کاتد که سرد شده، روی سیستم نصب نمودیم. شکل ۳ اجزای یک سیستم غنی سازی الکترولیزی را نشان می دهد.

مرحله غنی سازی به صورت دو سل همزمان صورت می گیرد و در هر بار راه اندازی سامانه دو نمونه تغلیظ می شوند. نخست هر سل خالی را که شامل آند و کاتد و متعلقات آن می باشد را وزن و عدد مربوط به هر یک را ثبت می کنیم. این کار به این منظور انجام می شود که در پایان غنی سازی با توزین مجدد سل ها به همراه نمونه تغلیظ شده مقدار نمونه باقی مانده مشخص و از انجام درست عملیات اطمینان حاصل شود.

نمونه ها را جمع آوری کرده و در ظرف های تمیز قرار داده و مشخصات دقیق آن ها را که شامل شماره نمونه، محل و تاریخ نمونه برداری را به گونه ای که با آب اثر آن از بین نرود بر روی آن یادداشت می کنیم.

در الکترولیز آب خالص، از آنجا که رسانا نیست، می بایستی الکترولیتی به آن اضافه کرد که نه آنیون آن قادر به ترکیب شدن با الکترودها باشد و نه کاتیون آن. در آزمایشات انجام شده پراکسید سدیم (Na_2O_2) به عنوان الکترولیت در نظر گرفته شده است. در ابتدا ۲gr از الکترولیت را در یک بشیر ۲۵۰ml با نمونه تقطیر شده که ۲۰۰ml حجم دارد مخلوط می کنیم و هم می زنیم تا کاملاً حل شود. سپس مقدار ۱۷۵ml از نمونه های دارای الکترولیت را وارد سل ها که قبلاً شسته شده و فسفات گردیده می کنیم.

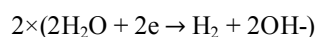
پس از بستن سل ها مولد الکتریکی را روشن می کنیم و ولتاژ دستگاه را در ۵ ولت قرار می دهیم. از آنجا که جریان عبوری بیانگر میزان پیشرفت فرآیند الکترولیز است و بایستی مقدار آن در هر لحظه مشخص باشد، سل ها مشابه بوده به طور سری بسته شده اند که در این حالت جریان عبوری از هر دو، برابر جریان کل تولیدی مولد است و اختلاف پتانسیل دو سر هر سل نصف میزان کل اختلاف پتانسیل (۲/۵ ولت) است.



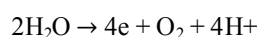
شکل (۳): طرح شماتیک دستگاه غنی سازی الکترولیزی

در حین انجام عمل غنی سازی و از همان لحظه اول، اقدام به ثبت اعداد جریان نمایش داده شده روی مولد و زمان مربوط به آن می کنیم. سپس به آرامی و با فاصله زمانی مناسب اختلاف پتانسیل را تا ۶ ولت افزایش داده و ثابت نگه می داریم. برای الکترولیز نمونه حدود ۴۵۰ آمپرساعت مصرف خواهد شد (هر گرم آب برای الکترولیز به ۲/۹۷۸ آمپرساعت انرژی نیاز دارد) و حجم نمونه به ۱۵-۲۰ ml می رسد. در پایان واکنش نیز اختلاف پتانسیل باید به آرامی کم شود تا به مقدار اولیه (۵ ولت) برسد. در طول انجام الکترولیز، شیلنگ خروجی گازهای حاصل که به منظور تشخیص در جریان بودن واکنش و نیز جلوگیری از ورود رطوبت محیط درون آب قرار داده شده است، حباب تولید می کند. دمای هر سل نباید پایین تر از ۱°C و بالای ۵°C باشد (حدود ۲/۵°C مناسب است). هر وقت دما به زیر ۲°C رسید دکمه تنظیم دمای خنک کننده را حدودا ۰/۳°C بالا می بریم و اگر به ۴°C رسید همان مقدار کم می کنیم و تا ۵ دقیقه صبر می کنیم تا تاثیر آن مشاهده شود. مرحله غنی سازی ۱۰-۸ روز به طول می انجامد. در این مدت واکنش های زیر انجام می شوند.

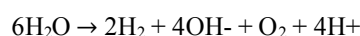
واکنش کاهش^۸ که در کاتد با بار منفی روی می دهد :



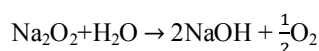
واکنش اکسایش^۹ که در آند با بار مثبت روی می دهد :



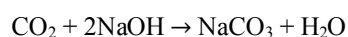
و مجموعا در کل سل داریم :



در نمونه حین تغلیظ واکنش دیگری نیز به صورت زیر انجام می شود که محلول را قلیایی می کند:



در این واکنش اکسیژن به دست آمده از سل خارج می شود و در آخر نمونه الکترولیز شده حاوی مقداری سود خواهد بود که به دلیل این که خود یک عامل کوئچ محسوب می شود باید خنثی شود. عمل خنثی کردن توسط گاز CO₂ انجام می شود، به این ترتیب که حدود ۵ دقیقه CO₂ را با شدت جریان (flow) ۵ لیتر بر دقیقه، وارد نمونه که از سل خارج و در اِرنلی ریخته شده می کنیم. در این مدت حدود ۲۵ لیتر گاز وارد شده و خارج می گردد و NaOH موجود در نمونه طی واکنش زیر به کربنات تبدیل می شود :



در مرحله بعد باید تقطیر ثانویه بر روی نمونه انجام شود. به این منظور نمونه باقیمانده را در بالن مخصوص تقطیر ریخته و روی گرمکن قرار می دهیم تا تقطیر شود. جهت انجام شمارش توسط دستگاه شمارش سوسوزن مایع نمونه های زیر را در سینی مخصوص دستگاه قرار می دهیم:

۱- ۸ml از نمونه آب تقطیر شده را به همراه ۱۰ ml محلول سنتیلاتور به داخل ویال ریخته و درب آن را محکم ببندید و آن را مخلوط کنید تا نمونه هموژن به دست آید.

۲- نمونه پس زمینه : ۸ml آب مرده را به همراه ۱۰ ml محلول سنتیلاتور در ویال ریخته و بعد از آن که درب آن را محکم بستید، مخلوط کنید تا هموژن گردد.

۳- نمونه استاندارد : ۸ml محلول استاندارد را که با توجه به اکتیویته مورد نیاز به حجم رسانده شده را به همراه ۱۰ ml سنتیلاتور درون ویال بریزید و درب آن را محکم بسته و تا زمانی که هموژن شود تکان دهید.

^۸ Reduction

^۹ Oxidation

نمونه های آب و نمونه پس زمینه و نمونه استاندارد را در سینی مخصوص نمونه ها قرار داده و بگذارید به مدت یک ساعت در تاریکی در داخل دستگاه شمارش بماند. مدت شمارش برای نمونه های تریتیوم ۵۰۰ دقیقه است. در پایان با در اختیار داشتن نتایج شمارش نمونه ها مقادیر مورد نیاز با استفاده از روابط زیر محاسبه می شود:

$$\varepsilon = \frac{\frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b}}{A} \quad (3) \text{ راندمان دستگاه شمارش}$$

که در آن : ε = راندمان شمارش دستگاه برای ^3H ، N_s = تعداد شمارش برای نمونه استاندارد، T_s = زمان شمارش استاندارد (ثانیه)، N_b = تعداد شمارش برای نمونه پس زمینه، T_b = زمان شمارش نمونه پس زمینه (ثانیه)، A = پرتوایی ^3H در نمونه استاندارد (Bq)

$$EF = \frac{\frac{N_{es}}{T_{es}} - \frac{N_b}{T_b}}{\frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b}} \quad (4) \text{ محاسبه ضریب تغلیظ}$$

که در آن : EF = ضریب تغلیظ، N_{es} = تعداد شمارش برای نمونه استاندارد بعد از تغلیظ، T_{es} = زمان شمارش استاندارد بعد از تغلیظ (ثانیه)

$$A(^3\text{H}) = \frac{\frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b}}{\varepsilon \cdot V \cdot EF} \quad (5) \text{ محاسبه پرتوایی } ^3\text{H} \text{ در نمونه}$$

که در آن : $A(^3\text{H})$ = پرتوایی ^3H (Bq.L^{-1})، N_s = تعداد شمارش نمونه ^3H ، T_s = زمان شمارش نمونه (ثانیه)، V = حجم نمونه آب مورد آزمایش (لیتر)

بحث

تعداد ۱۹ نمونه آب از زیرزمینی و بارندگی در اردیبهشت سال ۱۳۹۰ جمع آوری و به آزمایشگاه پژوهشگاه چرخه سوخت سازمان انرژی اتمی ایران منتقل گردید و مراحل خالص سازی و تغلیظ آغاز گردید. مقداری آب مرده از آزمایشگاه تریتیوم دانشگاه میامی خریداری گردید. این نمونه از عمق ۱۰۰ متری زیر سطح ایستابی چاهی تهیه شده و مقدار تریتیوم در آن پایین تر از حد قابل اندازه گیری ($0/1 \text{ TU}$) است و می تواند به عنوان پس زمینه، برای سنجش میزان کوئچ در هنگام آزمایش به کار رود. همچنین به منظور تعیین ضریب تغلیظ از استاندارد با مشخصات زیر استفاده شد:

تاریخ تولید: ۲۰۰۴/۴/۲۴ و اکتیویته در زمان تولید: $401230/5 \text{ KBq/gr}$ و زمان نمونه سازی: ۲۰۱۱/۱۲/۱

با استفاده از رابطه ۱ و در نظر گرفتن ثابت واپاشی $\lambda = 0/056$ اکتیویته استاندارد در زمان نمونه سازی $262399/8 \text{ KBq/gr}$ محاسبه می شود. از این استاندارد مقدار ۶ میلی گرم برداشته و به حجم ۲۰۰ میلی لیتر می رسانیم، از این مقدار ۸ میلی لیتر برای شمارش و ۱۷۵ میلی لیتر به غنی سازی اختصاص داده شد. بعد از انجام غنی سازی همه نمونه ها شمارش شدند که اطلاعات مربوط به آن در جدول ۲ آمده است.

جدول (۲): اطلاعات مربوط به شمارش نمونه ها

ردیف	نام نمونه	X	Y	حجم نمونه (ml)	نتیجه شمارش (CPM)	توضیحات
۱	3	271311	4082638	8	99.618	سفره عمیق
۲	18	268504	4091998	8	101.176	سفره عمیق
۳	21	271248	4082894	8	88.824	سفره سطحی



سومین همایش ملی مدیریت جامع منابع آب

۲۰ و ۲۱ شهریور ماه ۱۳۹۱

دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی



سفره عمیق	76.602	8	4102319	273028	24	۴
سفره عمیق	57.355	8	4126850	349592	26	۵
سفره عمیق	94.024	8	4112318	313802	28	۶
سفره عمیق	46.14	8	4120175	327288	34	۷
سفره عمیق	106.766	8	4117010	319245	37	۸
سفره عمیق	76.765	8	4114843	300877	41	۹
باران	102.612	8	4078158	326109	100	۱۰
سفره عمیق	55.138	8	4105502	288782	127	۱۱
سفره عمیق	80.597	8	4104574	282420	131	۱۲
سفره عمیق	61.081	8	4082927	238334	144	۱۳
سفره عمیق	111.915	8	4083941	250776	146	۱۴
سفره عمیق	105.387	8	4105502	288782	147	۱۵
باران	64.812	8	4121020	375996	200	۱۶
باران	98.752	8	4065750	274976	300	۱۷
سفره عمیق	76.804	8	4125665	341780	933	۱۸
سفره عمیق	113.558	8	4097826	263370	936	۱۹
-	32.447	8	-	-	استاندارد قبل از غنی سازی	۲۰
-	144.059	8	-	-	استاندارد بعد از غنی سازی	۲۱
-	12.5	8	-	-	پس زمینه	۲۲

راندمان دستگاه شمارش سوسوزن مایع از رابطه ۳ به مقدار ۰/۶۴ محاسبه گردید. ضریب تغلیظ نیز از رابطه ۴ به دست آمده که مقدار آن ۶/۶ است. با مشخص شدن این مقادیر و با استفاده از رابطه ۵ مقادیر اکتیویته خالص (DPM) برای نمونه ها محاسبه شده و در جدول ۳ آمده است.

جدول (۳): اطلاعات مربوط به شمارش نمونه ها

ردیف	نام نمونه	حجم نمونه (ml)	نتیجه شمارش (DPM)
۱	3	8	17.929
۲	18	8	10.408
۳	21	8	17.161
۴	24	8	18.481
۵	26	8	15.186
۶	28	8	17.333
۷	34	8	8.924
۸	37	8	6.693
۹	41	8	12.794
۱۰	100	8	9.666
۱۱	127	8	17.643
۱۲	131	8	19.78
۱۳	144	8	13.549
۱۴	146	8	8.483
۱۵	147	8	12.754
۱۶	200	8	16.22
۱۷	300	8	20.107
۱۸	933	8	18.755
۱۹	936	8	12.786

نتیجه گیری

مطالعه حاضر دستورالعملی کاربردی را جهت استفاده محققین کشور به منظور اندازه گیری غلظت بسیار پایین تریتیوم در نمونه های آب زیرزمینی با توجه به امکانات داخلی ارائه کرده و عرصه ای جدید را در مطالعات هیدرولوژیک، بهداشتی و بسیاری زمینه های دیگر پیش روی محققین قرار داده است. با توجه به مطالب گفته شده و نتایج حاصله از این تحقیق روش غنی سازی الکترولیزی، راهکاری مناسب جهت افزایش غلظت در نمونه های طبیعی که مقادیر بسیار کمی تریتیوم دارند می باشد. با این روش می توان غلظت تریتیوم را به حدی رساند که با روش LSC قابل شمارش باشد. با توجه به ضریب تغلیظ به دست آمده، این روش قادر خواهد بود مقادیر تریتیوم زیر ۱ TU را قابل اندازه گیری نماید که این خود به معنی قابلیت استفاده از تریتیوم در مطالعات هیدرولوژیکی در بازه زمانی حدود ۵۰ سال (۴ نیمه عمر) می باشد.

منابع

- ۱- قنادی مراغه، م.، ۱۳۸۴. مبانی رادیوشیمی، موسسه فرهنگی انتشاراتی آیه، ص ۳۴۸.
2. Arnika, H.J. 1990. Essentials of Nuclear Chemistry. 3rd Ed., John Wiley, p. 219.
3. Boronina A., W. Balderer, P. Renard & W. Stichler. 2005. Study of stable isotopes in the Kouris catchment (Cyprus) for the description of the regional groundwater flow. Journal of Hydrology, Elsevier B.V., p. 214-226.
4. Bredenkamp, D.B., J.M. Schutte & G.J. Du Toit. 1974. Recharge of a dolomitic aquifer as determined from tritium profiles. In: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology 1974. IAEA, Vienna, 1: 73-96.
5. Castaneda S., T. Garcia, L. Fernandez, L. Ascano, H. Maspinas, E. Calonzo, J. Diaz, R. Cabanag & E. Regalado. 2003. Isotope Techniques Application in Understanding the Recharge Process of the Davao City Aquifers. International Symposium of Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management, IAEA, p. 317.
6. Evans, E.A. & M. Muramatsu. 1977. Radiotracer Techniques and Applications. Marcel Dekker, New York, p. 273.
7. Kazemi, G.A., J.H. Lehr & P. Perrochet. 2006. Groundwater Age. John Wiley & Sons, p. 51-164.
8. Le Gal La Salle, C., C. Marlin, C. Leduc, J.D. Taupin, M. Massault & G. Favreau. 2001. Renewal rate estimation of groundwater based on radioactive tracers (^3H , ^{14}C) in an unconfined aquifer in a semi-arid area: Iullemeden Basin, Niger. Journal of Hydrology, Elsevier B.V., p. 145-156.
9. Mazar, E. 2004. Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology Third Edition. Marcel Dekker, Inc., p. 97-113, 181-270.
10. Nachiappan R.M.P., M. Someshwar Rao, B. Kumar, S.V. Navada, Y. Satyanarayana. 2003. Chemical and Isotopic Techniques for Development of Groundwater Management Strategies in a Coastal Aquifer: Krishna River Delta, South India. International Symposium of Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management, IAEA, p. 42-45.
11. Ozyurt N.N. & C.S. Bayari. 2003. Unsteady State Lumped Parameter Modeling of ^3H and CFCs Transport: Analyses of Groundwater Residence Time Distribution in a Mountainous Karstic Aquifer. International Symposium of Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management, IAEA, p. 50-51.
12. Plata-Bedmar A. & L.J. Araguas-Araguas. 2003. Evaluation of Modern Recharge in the Los Arenales Detritic Aquifer, Central Spain. International Symposium of Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management, IAEA, p. 40-41.
13. Rueedi J., R. Purtschert, M.S. Brennwald, M. Hofer & R. Kipfer. 2003. Estimating Amount and Spatial Distribution of Ground-water Recharge in the Iullemeden Basin (Niger) Based on ^3H , ^3He and



سومین همایش ملی مدیریت جامع منابع آب

۲۰ و ۲۱ شهریور ماه ۱۳۹۱

دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی



- CFC-11 Measurements. International Symposium of Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management, IAEA, p. 25-27.
- 14.Sood, D.D., S.B. Manohar & A.V.R. Reddy. 1994. Experimentals in Radiochemistry. Eds, IANCAS Publication, Mumbai, p. 25.
- 15.IAEA, Generic Procedures for Monitoring in a Nuclear or Radiological Emergency, IAEA-TEC DOC-1092, Vienna (2000), p.48.
- 16.IAEA, Measurement of Radionuclides in Flood and the Environment: a guidebook, Technical Reports Series No.295, Vienna (1989), p. 52.
- 17.WHO, Guidelines for Iodine Prophylaxis Following Nuclear Accidents, WHO Regional Officer for Europe, Environmental Health Series 35 (1989), p. 37.



Measuring of Natural Tritium in Groundwater Using Electrolytic Enrichment

Iman Karimirad

M. Sc. Student of Water Engineering Department of Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources;
ikarimirad@yahoo.com

Musa Hesam

Assistant Professor of Water Engineering Department of Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources;
mhesam@yahoo.com

Ali Bahrami Samani

Assistant Professor of Nuclear Fuel cycle of Atomic Energy Organization of Iran; asamani@aeoi.org.ir

Abdolmajid Izadpanah

Assistant Professor of Physics Department of Golestan University; amjizadpanah@yahoo.com

Abstract

Measuring of tritium content in air and water is important to assessment of radioactive pollution. Radioisotope of tritium is an ideal tracer for the water cycle and climatic processes in both surface and subsurface studies and a reliable tool in hydrology and water resources management. Tritium radioactivity let us to determine the water cycle parameters such as the percentage of mixing, vulnerability of groundwater to pollution, residence time and horizontal and vertical flow rates. After an international treaty that stopped surface nuclear bomb tests, the tritium concentration in the atmosphere and in precipitation is almost back to the low natural concentrations of 5 TU, and the tritium concentrations in groundwater have also decreased significantly. This is good news from an environmental point of view, but not for water researchers. Low-level liquid scintillation counters capable of detecting tritium-in-water concentrations as low as 5-10 TU. This study present an electrolytic procedure that enrich the tritium concentration of a water sample 6.6 times, this enrichment factor enable liquid scintillation counting to measure less than 1 TU concentrations and it is sufficient to date over 50 years.

Keywords: Groundwater, Radioisotope, Tritium, Electrolytic Enrichment