

Лабораторная работа 10. РАДИОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕЗИЯ-137 В ПОЧВЕ, ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И КОРМАХ

Краткие теоретические сведения. Цезий является элементом 1-й группы периодической системы элементов и в силу этого по своим химическим свойствам сходен с другими элементами этой группы — калием и рубидием. В радиохимическом анализе используются как растворимые (нитрат, хлорид, гидроксид), так и нерастворимые его соединения. Из нерастворимых соединений наибольшее применение нашли висмутиодид, сурьмяноидид, кобальтинитрит, перхлорат, хлорплатинат, гексахлортеллурит, фосформолибдат, кремневольфрамат и ряд других.

Цезий имеет более 10 радиоактивных изотопов, наиболее важными из которых являются Cs-137 ($T_{1/2}=30$ лет, $E_{\beta}=0,52$ МэВ) и Cs-134 ($T_{1/2}=2,07$ года, $E_{\beta}=0,65$ МэВ).

Во всех исследуемых объектах присутствуют значительные количества калия, обуславливающие радиоактивную загрязненность калием-40 порядка 10^{10} Ки/г золы. Поэтому необходимо проводить тщательное отделение препаратов цезия от этого элемента.

Метод основан на предварительном концентрировании изотопов цезия на ферроцианидах тяжелых металлов (железо, никель и др.) с последующей радиохимической очисткой осаждением в виде сурьмяноидида цезия. Это метод позволяет выделять цезий в радиохимически чистом состоянии из больших объемов растворов с высоким солевым содержанием изотопа. При определении Cs-137 в продуктах животноводства и корнеклубнеплодах при осаждении ферроцианидов в раствор вводится растворимая соль никеля, при анализе растительных проб никель не вводится. Выделение цезия проводят из тех же навесок проб, что и стронция-90.

Задание 1. Определение концентрации цезия-137 в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и кормах

Материалы, реактивы, аппаратура: (см. лабораторную работу 4).

Выполнение работы:

1. Навеску золы исследуемой пробы 20–30 г помещают в термостойкий стакан емкостью 300–400 см³, смачивают водой и вносят по 1 см³ носители стронция, иттрия, цезия и церия (в случае определения свинца – вносят 1 см³ его титрованного раствора, в противном случае используют сумму удерживающих носителей на более поздних стадиях анализа).

2. Приливают концентрированную соляную кислоту из расчета 2–3 см³ на 1 г золы и упаривают содержимое стаканов досуха на плитке или газовой горелке. После охлаждения стаканов эту операцию повторяют.

3. К сухому остатку приливают 150–200 см³ 2 н. соляной кислоты и кипятят в течение 20–30 мин. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр «синяя лента» или через воронку Бюхнера.

4. Фильтр с осадком переносят в стакан, заливают 100–150 см³ 2 н. HCl, вновь кипятят 20–30 мин.

5. Раствор отфильтровывают, осадок на фильтре промывают горячей водой.

6. Фильтраты объединяют и добавляют щавелевую кислоту из расчета 15 г на 30 г золы и нагревают в течение 10 мин для коагуляции осадков оксалатов стронция, кальция, иттрия и других редкоземельных элементов. Осаждение ведут из горячего раствора нейтрализацией его 25%-ным раствором аммиака до pH 1–2 (по универсальной индикаторной бумаге).

7. После отстаивания осадка в течение 10–15 минут теплый раствор отфильтровывают, промывают несколько раз 1–2 %-ным раствором щавелевой кислоты и один раз 30 см³

этилового спирта. Фильтрат закисляют концентрированной соляной кислотой из расчета 10 см³ кислоты на 100 см³ раствора.

8. Из растворов хлоридов и нитратов после отделения оксалатов, фосфатов или экстракции ТБФ цезий осаждают добавлением при интенсивном перемешивании 5 см³ 10–20% водного раствора ферроцианида калия (лучше натрия) K₄[Fe(CN)₆]; в случае растворов проб продуктов животноводства и корнеклубнеплодов вводят предварительно 5 см³ 10% раствора нитрата никеля Ni(NO₃)₂.

9. Выпавшему осадку дают постоять не менее трех часов (лучше оставить на ночь).

10. После этого осадок отцентрифугуют или отфильтровывают (через складчатый фильтр «синяя лента»), промывают 20–30 см³ раствора 2 н. HCl.

11. Фильтрат с осадком подсушивают в сушильном шкафу или под инфракрасной лампой, переносят в фарфоровый тигель и прокаливают при 400–450° С в течение 1–2 часов.

12. Из прокаленного осадка цезий выщелачивают при нагревании в течение 1 часа 50–60 см³ воды.

13. Осадок отфильтровывают, раствор упаривают до 20–25 см³ и закисляют концентрированной соляной кислотой до 3 н. HCl (из расчета 7 см³ кислоты на 20 см³ водного раствора).

14. Раствор охлаждают в ледяной бане, добавляют 3 г соли йодида аммония в сухом виде, 0,2–0,3 см³ насыщенного раствора хлорида сурьмы в ледяной уксусной кислоте и интенсивно перемешивают раствор стеклянной палочкой до выпадения сурьмяноиодида цезия Cs₃Sb₂I₉.

15. После часового выстаивания осадок либо центрифугируют, либо отфильтровывают через фильтр «синяя лента» небольшого диаметра.

16. Осадок промывают несколько раз небольшими порциями (по 5–7 см³) ледяной уксусной кислоты до исчезновения окраски промывного раствора, 1–2 раза этиловым спиртом и высушивают при температуре 80–90° С.

17. Цезий в виде Cs₃Sb₂I₉ наносят на стандартную алюминиевую подложку, взвешивают и измеряют бета-активность цезия-137.

Расчет содержания цезия-137 проводят по формуле:

$$A_{Cs-137} = \frac{n_0 \cdot K_{св.} \cdot K_{оз.}}{х.в. \cdot p \cdot t} \quad \text{Ки/кг, л,}$$

где n – скорость счета препарата без фона, имп/мин;

$K_{св.}$ – коэффициент связи, устанавливаемый по стандартному эталону;

$K_{оз.}$ – коэффициент озоления пробы, равный количеству золы в граммах, образующейся при озолении 1 кг сырой пробы;

t – навеска золы, взятая на анализ, г;

$х.в.$ – химический выход носителя;

p – поправка на самопоглощение β -излучения в образце.

Примечание. При определении цезия-137 в растительных пробах, загрязненных «свежими» продуктами деления, проводят дополнительную очистку цезия на гидроксиде железа. Для этого водный раствор после выщелачивания цезия из прокаленных ферроцианидов закисляют до 0,1 н. HCl и вводят 10–15 мг хлорида железа FeCl₃. Осаждают при нагревании аммиаком гидроксид железа. После коагуляции осадка его отфильтровывают. Фильтрат упаривают до 20 см³, закисляют до 3 н. HCl и проводят операции по осаждению как указано в методике.

Материалы, реактивы, аппаратура (см. задание 1).

Задание 2. Определение концентрации цезия-137 в почвах

Краткие теоретические сведения. Естественная концентрация цезия в почвах очень мала и составляет порядка 10^{-4} %. Таким образом, цезий относится к группе микроэлементов почвы. Попадающий в почву радионуклид ^{137}Cs будет включаться в состав тех же соединений, что и природный цезий. Химическим аналогом цезия и его неизотопным носителем является элемент калий.

Радиохимическое определение ^{137}Cs в почвах имеет свою специфику. Дело в том, что ^{137}Cs значительно труднее, чем ^{90}Sr экстрагируется из почвы с помощью кислот. Способ двукратного экстрагирования ^{137}Cs 6 н. HCl позволяет извлечь из минеральных почв только 70-80 % этого радионуклида. В ряде случаев получают еще меньшие выходы. Для полного извлечения ^{137}Cs применяют способ сплавления почв со щелочами. При таком способе удается полностью перевести ^{137}Cs в растворенное состояние. Однако для службы сельскохозяйственной радиологии целесообразно при массовых анализах ограничиться определением не общего, а лишь экстрагируемого ^{137}Cs , так как именно экстрагируемые формы радиоцезия являются основным источником поступления этого радионуклида в растения и загрязнения сельскохозяйственной продукции.

В излагаемой здесь методике ^{137}Cs количественно извлекается из солянокислой вытяжки с помощью специфического сорбента – ферроцианида калия и кобальта $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В этом сорбционном методе добавку носителя производить нельзя, так как добавка изотопного носителя может привести к уменьшению сорбции ^{137}Cs . Однако в ходе работы необходимо учесть выход сорбента. Кроме того, ферроцианидный сорбент может сорбировать в некоторых количествах ^{90}Y . Поэтому, когда один и тот же экстракт используется для определения ^{137}Cs и ^{90}Sr по ^{90}Y , вводить иттрий в качестве удерживающего носителя на стадии экстракции нельзя.

Материалы и оборудование: 0,5 М раствор гексацианоферрата калия, 0,3 М раствор нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, растворы носителей Ru, Zr, Nb, Co, Zr, сушильный шкаф, аналитические весы, бумажные фильтры, воронки, стеклянные палочки, чашечки из фольги, радиометр, центрифуга.

Приготовление сорбента. 1. К одному объему 0,5 М раствора гексацианоферрата калия медленно (в течение 30 мин) и при непрерывном перемешивании прибавить 2,4 объема 0,3 М раствора нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Избыток нитрата кобальта необходим для образования лучшей структуры осадка. Осаждение следует проводить при комнатной температуре.

2. Суспензию отцентрифугировать. Осадок несколько раз промыть водой и высушить при температуре 115°C .

3. Высушенные гранулы растереть и просеять через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм.

Выполнение работы:

1. Выполнить те же самые операции получения солянокислой вытяжки из анализируемой пробы почвы, как указано в задании 2 п. 1-4.

2. В полученную вытяжку добавить 100 мг ферроцианидного сорбента. Раствор с сорбентом перемешать и оставить на двое суток. Периодически производить перемешивание суспензии. В случае необходимости добавить удерживающие носители Ru, Zr, Nb, Co, Zr в количестве около 5 мг. В данном случае нет необходимости вводить точно заданное количество носителей, поэтому приготовление титрованных растворов необязательно.

3. После отстаивания суспензии в стакане раствор осторожно слить путем декантации или с помощью сифона.

4. Небольшой остаток с раствором и сорбентом отфильтровать на бумажном фильтре, сорбент промыть дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, и осторожно, чтобы не было потерь, высушить в сушильном шкафу при температуре 60-70 °С.

5. Высушенный осадок осторожно измельчить на фильтре стеклянной палочкой и по возможности полностью перенести во взвешенную заранее чашечку из фольги.

6. Чашечку взвесить вместе с осадком и по массе сорбента определить его выход по формуле:

$$W = M/M_0,$$

где M_0 - исходная масса сорбента, добавленного в вытяжку;

M – масса сорбента на чашечке.

Приготовление эталонного раствора.

Здесь необходимо использовать эталонный раствор ^{137}Cs с точно известной удельной активностью.

1. Путем последовательных разбавлений в 2 н. НС1 приготовить около 100 см³ раствора ^{137}Cs с общей активностью точно 10^{-9} Ки.

2. В полученный раствор ввести 100 мг сорбента и оставить систему на двое суток. Периодически перемешивать суспензию.

3. Далее выполнить операции, как указано в п. 3 - 6 задания 2, раздела 4.2.

4. Выполнить измерение относительной активности (в имп/мин) с неизвестной абсолютной активностью и эталонного препарата с известной абсолютной активностью ^{137}Cs (Ки) на радиометрической установке в строго одинаковых условиях.

5. Через 14 дней произвести повторное измерение активности исследуемого препарата. В случае уменьшения скорости счета для дальнейших расчетов берут результат последнего измерения.

Расчет абсолютной активности ^{137}Cs в пробе почвы.

Введем следующие обозначения:

N_a – относительная активность (в имп/мин) эталонного препарата ^{137}Cs при измерении активности на радиометре;

A_a - абсолютная активность (Ки) эталонного препарата;

N_b - относительная активность (в имп/мин) анализируемого препарата ^{137}Cs ;

A_b – абсолютная активность (Ки) анализируемого препарата.

Между этими величинами при соблюдении стандартных условий радиометрических измерений соблюдается пропорциональная зависимость:

$$\frac{N_a}{A_a} = \frac{N_b}{A_b} \text{ откуда } A = A_a \cdot \frac{N_b}{N_a}, \quad (1)$$

Введем дополнительные обозначения:

A_{oa} – абсолютная активность ^{137}Cs в сорбенте, введенном в систему с эталонным раствором;

A_{ob} – абсолютная активность ^{137}Cs в сорбенте, введенном в систему с анализируемым раствором;

W_a – выход сорбента при изготовлении эталонного препарата;

W_b – выход сорбента при изготовлении испытуемого препарата.

Тогда можно написать:

$$A_a = A_{oa} \cdot W_a, \quad (2)$$

$$A_b = A_{ob} \cdot W_b. \quad (3)$$

Так как ^{137}Cs является долгоживущим изотопом, поправку на радиоактивный распад вводить нет необходимости.

Используя уравнения (1), (2), (3), получим искомую абсолютную активность ^{137}Cs в пробе почвы:

$$A_o = \frac{A_{oa} \cdot W_a}{W_b} \cdot \frac{N_b}{N_a} (\text{Ки}).$$

Рассчитать удельную активность, характеризующую концентрацию ^{137}Cs по формуле:

$$a = \frac{A}{m} (\text{Ки/кг}),$$

где m – масса пробы почвы, кг.

Активность пахотного слоя почвы:

$$a_s = \frac{2 \cdot 10^8 \cdot A \cdot \rho}{m}, (\text{Ки/км}^2),$$

где ρ – объемная плотность почвы, г/см³.

Контрольные вопросы

1. Что называется носителем?
2. В какой форме используются носители?
3. С какой целью используются носители?
4. Как определяется химический выход носителя?
5. Какие бывают носители?
6. Какое состояние радиоизотопа наиболее благоприятно для лучшего взаимодействия с носителем?
7. Что называется титром раствора?
8. Как готовят титрованные растворы?
9. Как проверяют титр раствора?
10. Какие соединения стронция, иттрия и цезия используют для приготовления титрованных растворов?
11. Как хранятся титрованные растворы?
12. Как рассчитывается масса соли стабильного элемента, необходимое для приготовления титрованного раствора?
13. Какие существуют группы методов определения содержания радионуклидов в объектах окружающей среды?
14. В чем заключается преимущество ядерно-физических методов?
15. На чем основано определение радионуклидов из смеси радиохимическими методами?
16. Какие операции включает радиохимический анализ пробы?
17. Как правильно подготовить пробы почв, отобранные на сельскохозяйственных угодьях, к радиохимическому анализу?
18. Как правильно подготовить почвенные пробы, отобранные в населенных пунктах и на природных ландшафтах?
19. Как получить вытяжку (экстрагирование) ^{90}Sr из почвы?
20. Какой носитель добавляется в анализируемую пробу почвы для получения вытяжки ^{90}Sr ?

21. В чем состоит основная задача препаративной методики?
22. Как выделить и сконцентрировать ^{90}Sr ?
23. Как выделить и определить активность ^{90}Y ?
24. Что такое химический выход элемента-носителя?
25. Как определяется химический выход радионуклида?
26. Что такое потери радионуклида?
27. Как рассчитывается величина потерь радионуклида?
28. Как определяется коэффициент эффективности счета?
29. Как рассчитать поправку на накопление ^{90}Y ?
30. Как рассчитать поправку на распад ^{90}Y ?
31. Как проверить радиохимическую чистоту полученного препарата?
32. В чем заключаются особенности метода определения концентрации ^{137}Cs в почвах?
33. Как приготовить сорбент для определения ^{137}Cs ?
34. Как определяется в пробе ^{137}Cs ?
35. Как приготовить эталонный препарат цезия?
36. На чем основан метод определения содержания ^{90}Sr в пробах растительного происхождения?
37. Как рассчитывается активность ^{137}Cs в пробе почвы?
38. Как правильно отобрать пробы растительного происхождения для анализа?
39. Как подготовить пробы растительного происхождения для радиохимического анализа?
40. Как рассчитать содержание ^{90}Sr в анализируемой пробе?

ЛИТЕРАТУРА

1. Василенко, О.И. Радиационная экология / О.И. Василенко. М.: Медицина, 2004. 216 с.
2. Сапожников, Ю.А. Радиоактивность окружающей среды. Теория и практика / Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 286 с.
3. Сборник нормативных, методических организационно-распорядительных документов Республики Беларусь в области радиационного контроля и безопасности / Комитет по проблемам последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС при Совете Министров Республики Беларусь, РНИУП «Институт радиологии». – 4-е изд., перераб. и доп. – Гомель, 2005. 331 с.