ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53398— 2009

УДОБРЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИЕ

Методы определения удельной активности техногенных радионуклидов

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2020

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным научным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский, конструкторский и проектно-технологический институт органических удобрений и торфа» Российской академии сельскохозяйственных наук и Государственным научным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии им. Д.Н. Прянишникова» Российской академии сельскохозяйственных наук

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 925 «Качество почв и грунтов»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17 сентября 2009 г. № 419-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Сентябрь 2020 г.

Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru)

© Стандартинформ, оформление, 2009, 2020

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УДОБРЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИЕ

Методы определения удельной активности техногенных радионуклидов

Organic fertilizers.
Methods for determination of specific activity of anthropogenic radioactive nuclei

Дата введения — 2010—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы определения ^{137}Cs и ^{90}Sr в органических удобрениях, сапропеле и торфе различных месторождений как на загрязненной, так и на незагрязненной территории с использованием радиохимического метода, сцинтилляционной гамма-спектрометрии и радиометрии.

Методы, устанавливаемые настоящим стандартом, позволяют определять ^{137}Cs в интервале удельной активности 2—10^4 Бк/кг и ^{90}Sr в интервале — 0,2—200 Бк/кг.

Методы не применимы при анализе образцов органических удобрений, сапропеля и торфа, содержащих «свежие» продукты деления. Присутствие в образцах радионуклида ^{40}K не препятствует определению радиоцезия данными методами. Экспресс-метод определения стронция не предусматривает разделение изотопов данного элемента.

Примечание — Требования к контролируемым показателям установлены в [1].

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 83 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3760 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5396[1)] Торф. Методы отбора проб

ГОСТ 5429 Реактивы. Стронций азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 12026 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 17644 Торф. Методы отбора проб из залежи и обработки их для лабораторных испытаний

ГОСТ 24104 Весы лабораторные. Общие технические требования[2)]

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 26712 Удобрения органические. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 27451 Средства измерений ионизирующих излучений. Общие технические условия

[1)] Действует ГОСТ Р 54332—2011.

[2)] Действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

Издание официальное

ГОСТ Р ИСО 5725-6 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025[1)] Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты», за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по [1], а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **техногенная радиоактивность:** Способность искусственно полученных изотопов элементов испускать ионизирующие излучения.

3.2 **активность радионуклида:** Мера радиоактивности какого-либо количества радионуклида, находящегося в данном энергетическом состоянии в данный момент времени.

Примечание — Меру радиоактивности A, Бк, вычисляют по формуле

$$A = \frac{dN}{d\tau},$$

где dN — ожидаемое число спонтанных ядерных превращений из данного ядерного состояния, происходящих за промежуток времени $d\tau$.

Единицей активности является 1 распад в секунду и имеет название беккерель (Бк).

3.3 **удельная активность радионуклида, A_m:** Отношение активности радионуклида A в веществе к массе вещества m.

Примечание — Единицей удельной активности является беккерель на кг (Бк/кг).

3.4 **искусственные долгоживущие радионуклиды:** Радиоактивные изотопы, полученные искусственным путем и имеющие период полураспада от нескольких лет и больше.

3.5 **свежие продукты деления:** Продукты деления, образующиеся сразу после деления ядра.

3.6 **счетный образец:** Вещество, находящееся в соприкосновении с детектором радиометрического прибора.

3.7 **бета-активность:** Способность вещества испускать бета-частицы (электроны или позитроны).

4 Сущность метода

Сущность метода определения ^{137}Cs состоит в регистрации гамма- квантов, испускаемых ядрами ^{137}Cs, сцинтилляционным гамма-спектрометром с дальнейшей обработкой гамма-спектра на персональной электронно-вычислительной машине (ПЭВМ) или вручную.

При наличии в образцах ^{106}Ru, ^{125}Sb, а также продуктов распада ^{226}Ra в концентрациях, сравнимых с концентрацией ^{137}Cs, необходимо проводить дополнительную калибровку гамма-спектрометра.

Экспресс-метод определения ^{90}Sr основан на извлечении стронция из золы органических удобрений и торфа, озоленных проб сапропеля раствором азотной кислоты молярной концентрации 6 моль/дм^3, селективной экстракции стронция хлороформенным раствором дициклогексил-18-краун-6 из раствора азотной кислоты молярной концентрации 4 моль/дм^3 с последующей доочисткой от ^{137}Cs и солеобра-

[1)] Действует ГОСТ ISO/IEC 17025—2019.

зующих примесей раствором азотной кислоты молярной концентрации 2 моль/дм^3, реэкстракцией горячей дистиллированной водой и осаждением углекислого стронция.

Идентификация ^{90}Sr проводится путем измерения радиоактивности тонкослойного счетного образца на низкофоновом бета-радиометре.

5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Гамма-спектрометр «ПРОГРЕСС-ГАММА» (номер в Госреестре 15235-01) со сцинтилляционным блоком детектирования с кристаллом NaI(Tl) размерами 63 × 630 мм; значение минимально измеряемой активности (МИА) ^{137}Cs 2 Бк/пробу. Относительная погрешность измерений — не более 30 %.

Низкофоновый бета-радиометр, прошедший государственные испытания на соответствие ГОСТ 27451, значение минимально измеряемой активности ^{90}Sr 0,2 Бк/пробу. Относительная погрешность измерений — не более 25 %.

Комплект образцовых спектрометрических гамма-источников (ОСГИ).

Образцовый радиоактивный раствор (ОРР) цезия — цезий.

Весы лабораторные высокого, среднего класса с точностью взвешивания ±0,0002 г — по ГОСТ 24104.

Контрольный источник ^{90}Sr + ^{90}Y типа 1СО.

Образцовый радиоактивный раствор (ОРР ^{90}Sr + ^{90}Y).

Электроплитка с температурой нагрева не менее 120 °С.

Насос водоструйный.

Шланги вакуумные с внутренним диаметром 6 мм.

Бумага фильтровальная «белая» и «красная» лента — по ГОСТ 12026.

Фильтрационная ячейка диаметром 12 см.

Посуда мерная лабораторная стеклянная — по ГОСТ 1770.

Посуда стеклянная термостойкая — по ГОСТ 25336.

Чашки фарфоровые — по ГОСТ 9147.

Тигли фарфоровые — по ГОСТ 9147.

Шкаф сушильный термостатируемый.

Ступки агатовые диаметром 10 и 15 см с пестиком.

Сосуд Маринелли.

Шпатель.

Калька.

Лоток из нержавеющей стали.

Воронки — по ГОСТ 25336.

Часовое стекло.

Индикаторная бумага, pH 0 —12.

Кислота азотная — по ГОСТ 4461, х. ч.

Аммиак водный — по ГОСТ 3760, ч. д. а.

Натрий углекислый — по ГОСТ 83, ч. д. а.

Стронций азотнокислый — по ГОСТ 5429, ч. д. а.

Дициклогексил 18-краун 6 — по нормативному документу.

Хлороформ.

Спирт этиловый ректификованный, х. ч.

Вода дистиллированная — по ГОСТ 6709.

Допускается использование других средств измерений, материалов и реактивов, имеющих аналогичные или лучшие метрологические и технические характеристики, включенные в реестр средств измерений (СИ) Российской Федерации, прошедшие государственные испытания на соответствие требованиям технических условий.

6 Отбор проб

Отбор проб органических удобрений, сапропелей, торфа осуществляется по ГОСТ 5396, ГОСТ 17644, ГОСТ 26712.

7 Подготовка к проведению испытаний

7.1 Приготовление эталонных препаратов

В качестве градуировочного образца ^{137}Cs, вводимого в эталонный препарат, следует использовать ОРР ^{137}Cs.

Для измерения удельной активности ^{137}Cs в сапропеле, низинном торфе или осадках сточных вод эталонный препарат готовится на основе натрия углекислого (соды).

Отбирают навеску соды массой 1 кг. Из этой навески отбирают в фарфоровую чашку или тигель 50 г соды, делают в ней воронкообразное углубление и осторожно мерной пипеткой вместимостью 5 $см^3$ добавляют ОРР ^{137}Cs. Активность введенного раствора должна находиться в интервале 600—1500 Бк, затем наливают 2 $см^3$ дистиллированной воды, используемой для промывки пипетки. Тигель помещают в термостойкий шкаф и высушивают смесь при температуре 105 °С в течение 1 ч.

Сухую смесь тщательно растирают в 5—6 приемов в агатовой ступке и переносят в сосуд Маринелли при помощи шпателя и кальки, предварительно засыпав в него 100 г соды, герметизируют и встряхивают смесь в течение 20 мин. Добавляют оставшееся количество соды и интенсивным перемешиванием в течение 1,5—2 ч добиваются равномерного распределения градуировочного радиоактивного образца по всему объему эталонного препарата.

Эталонный препарат ^{137}Cs для измерений проб органических удобрений, переходного и верхового торфа готовится на основе дистиллированной воды и ОРР ^{137}Cs. Методика приготовления состоит в следующем: в мерную колбу объемом 1 $дм^3$ наливают 900 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и 1 мг хлорида цезия. Далее в колбу добавляют мерной пипеткой вместимостью 5 $см^3$ ОРР ^{137}Cs с активностью 600 Бк ^{137}Cs, затем в колбу наливают 1—2 $см^3$ дистиллированной воды, используемой для промывки пипетки. Объем раствора доводят до 1 $дм^3$ дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный раствор наливают в сосуд Маринелли и используют в качестве эталона.

Приготовленные таким образом эталонные препараты хранятся в герметически закрытых сосудах не более 1 года.

7.2 Приготовление вспомогательных растворов

7.2.1 Приготовление азотной кислоты молярной концентрации 6 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают 300 $см^3$ дистиллированной воды и 433 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, затем тщательно перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой, снова тщательно перемешивают. Срок хранения не ограничен.

7.2.2 Приготовление азотной кислоты молярной концентрации 4 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают 300 $см^3$ дистиллированной воды и 289 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, затем тщательно перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и снова тщательно перемешивают. Срок хранения не ограничен.

7.2.3 Приготовление азотной кислоты молярной концентрации 2 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают 300 $см^3$ дистиллированной воды и 145 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, затем тщательно перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и снова тщательно перемешивают. Срок хранения не ограничен.

7.2.4 Приготовление раствора краун-эфира

Для приготовления раствора краун-эфира 50 г дициклогексил-18-краун-6 растворяют в 950 г хлороформа.

Раствор краун-эфира хранится в герметически закрытом сосуде и используется не более 1 мес.

7.2.5 Раствор азотнокислого стронция массовой концентрации 50 мг стронция в 1 $см^3$

В мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 30,202 г азотнокислого стронция, добавляют 100 $см^3$ дистиллированной воды и 5 $см^3$ раствора азотной кислоты молярной концентрации 6 моль/$дм^3$, затем перемешивают и доводят дистиллированной водой до метки. Срок хранения не ограничен.

7.3 Градуировка спектрометра

В задачу градуировки сцинтилляционного гамма-спектрометра входит определение параметров установки, которые позволяют по экспериментальному спектру установить энергию и интенсивность гамма-излучения анализируемого образца.

7.3.1 Энергетическая градуировка гамма-спектрометра

Для определения энергии гамма-излучения следует установить взаимосвязь между энергией гамма-квантов и положением пиков полного поглощения (фотопиков) в экспериментальном спектре.

Для градуировки сцинтилляционного гамма-спектрометра для дальнейшего определения интенсивности γ-излучения ^{137}Cs ($E\gamma$ = 662 кэВ) вполне достаточно двух изотопов из комплекта ОСГИ (^{137}Cs и ^{60}Co). Получение спектра от этих изотопов целесообразно проводить в первой четверти памяти анализатора, добиваясь того, чтобы максимум пика ^{137}Cs ($E\gamma$ = 662 кэВ) находился около 400-го канала, а пики от ^{137}Cs и ^{60}Co ($E\gamma$ = 1170, $E\gamma$ = 1330 кэВ) в районе 700-го и 800-го канала соответственно.

Положение пиков можно изменять путем изменения напряжения на блоке детектирования.

В случае ручной градуировки определяется зависимость энергии γ-излучения от номера канала, в котором находится максимум соответствующего пика.

Результаты целесообразно представить графически в виде линейной зависимости

$$E\gamma = A + BN, \quad (1)$$

где E — энергия гамма-квантов, испускаемых радионуклидом;

A и B — эмпирические константы. Константа A близка к нулю, константа B получила название энергетического шага и имеет размерность кэВ/канал;

N — номер канала, в котором находится максимум соответствующего фотопика.

При машинной обработке данные об энергии излучения и положении пика задаются в программу обработки γ-спектров ПЭВМ в программу «градуировка», а именно в память ПЭВМ вводятся номера каналов, в которых находятся максимумы пиков полного поглощения каждого изотопа, используемых при градуировке, и их энергию. Как правило, требуется ввести параметр и энергетический шаг спектрометра (кэВ/канал).

Когда энергетическая шкала спектрометра линейна и градуировочный график проходит через начало координат, задача сводится к определению шага спектрометра в килоэлектронвольтах (кэВ/канал).

Следует учитывать, что коэффициент усиления фотоэлектронного умножителя в блоке детектирования линейного усилителя анализатора может изменяться в зависимости от интенсивности излучения, падающего на детектор. Поэтому загрузка спектрометра при градуировке не должна резко отличаться от таковой при измерении образцов. Необходимую загрузку спектрометра обеспечивают использованием ОСГИ пониженной активности, либо увеличением расстояния от источника до детектора.

Чтобы количество импульсов в фотопике подчинялось статистическому распределению Гаусса, в максимуме фотопика следует набрать не менее 4000 импульсов.

7.3.2 Определение фотоэффективности гамма-спектрометра

При определении удельной активности ^{137}Cs в анализируемом образце по его характеристическому гамма-излучению ($E\gamma$ = 662 кэВ), необходимо определить связь между интенсивностью гамма-излучения с энергией 662 кэВ, испускаемого образцом, и количеством импульсов, зарегистрированных в пике полного поглощения (фотопике). Коэффициент пропорциональности между этими величинами получил название фотоэффективность спектрометра. Под фотоэффективностью спектрометра к гамма-излучению данной энергии и постоянных геометрических условиях понимается отношение числа зарегистрированных импульсов в фотопике к числу гамма-квантов данной энергии, испускаемых измеряемым образцом.

Фотоэффективность спектрометра определяют по формуле

$$F = \frac{S_x}{\eta A k}, \quad (2)$$

где S_x — площадь пика полного поглощения для энергии 622 кэВ;

η — квантовый выход гамма-излучения с энергией 622 кэВ для ^{137}Cs, η = 0,851;

Ak — активность калибровочного препарата ^{137}Cs.

При ручной обработке спектров численное значение площади пика полного поглощения вычисляют по формуле

$$S_x = \sum_{n_1}^{n_2} N_i - \frac{N_1 + N_2}{2}(n_2 - n_1), \quad (3)$$

где ΣN_i — количество импульсов, зарегистрированных в интервале n_1, n_2. Определяется путем операции суммирования на анализаторе в интервале каналов n_1, n_2;

N_1 — количество импульсов, зарегистрированных в канале n_1;

N_2 — количество импульсов, зарегистрированных в канале n_2;

n_2 — номер канала, соответствующий правой границе пика полного поглощения;

n_1 — номер канала, соответствующий левой границе пика полного поглощения.

Определение фотоэффективности спектрометра необходимо проводить в строгом соответствии геометрии измеряемых проб эталонного препарата. Это достигается путем использования для измерения сосуда Маринелли.

В данном случае обеспечивается не только строгое соответствие в геометрии эталонных препаратов и анализируемых образцов, но и достигается оптимальное расположение измеряемого образца относительно детектора.

8 Определение содержания цезия-137

8.1 Подготовка спектрометрической установки к измерениям

Включить спектрометрическую установку, прогреть в течение 15 мин и, порциями 30—50 В, с интервалом 15—30 с, поднимать высокое напряжение на блоке высоковольтного питания до значений, указанных в паспорте блока детектирования (1000—15000 В). Через 30 мин после установления высокого напряжения на детекторе анализатор готов к работе.

Поместить на детектор из комплекта ОСГИ ^{137}Cs и ^{60}Co и провести набор спектра. Проверить энергетическую градуировку гамма-спектра. Поместить на детектор градуировочный препарат ^{137}Cs на основе соды, проверить численное значение фотоэффективности.

Описанные операции следует выполнять ежедневно перед началом измерений, а также при использовании нового детектора, нового анализатора, после дезактивации детектора, защитного домика.

8.2 Проведение измерений

Поместить на детектор сосуд Маринелли с измеряемым образцом массой 1 кг (допускается уменьшение массы измеряемой пробы с целью соблюдения соответствия геометрии измерений для образца и эталона на основе соды).

Провести набор гамма-спектра. Время набора спектра устанавливается в зависимости от загрязнения образцов радиоцезием. При содержании ^{137}Cs в пробе менее 100 Бк/кг время набора на АИ-1024-95 равняется 3277 с (32-й канал); 100—600 Бк/кг — 1639 с (16-й канал) и более 600 Бк/кг — 819 с (8-й канал).

8.3 Обработка результатов

После набора гамма-спектра следует провести его обработку, т. е. определить количество импульсов, зарегистрированных анализатором, соответствующих энергии гамма-квантов 662 кэВ.

При ручной обработке следует определить положение фотопика на спектре и сравнить положение максимума пика, полученного при наборе, с положением пика ^{137}Cs в градуировочном препарате.

По графику энергетической градуировке гамма-спектрометра определить энергию, соответствующую максимуму фотопика ^{137}Cs на спектре. Отклонение от табулированного значения $E\gamma$ = 662 кэВ не должно превышать 10 кэВ.

По формуле (3) по площади пика рассчитать количество импульсов в секунду в пике полного поглощения, соответствующему энергии гамма-излучения ^{137}Cs (662 кэВ).

Удельную активность ^{137}Cs в исследуемом образце A_0, Бк/кг, рассчитывают по формуле

$$A_0 = \frac{S_{Cs}}{\eta F m}, \qquad (4)$$

где S_{Cs} — количество импульсов в секунду в пике полного поглощения ^{137}Cs;

η — квантовый выход гамма-излучения с энергией 662 кэВ для ^{137}Cs, η = 0,851;

F — фотоэффективность спектрометра;

m — масса измеряемого образца, кг.

Расчеты проводятся с точностью до одного десятичного знака после запятой, округление результатов исследований проводят до целых чисел.

При определении ошибки измерений, согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6, необходимо учесть суммарную погрешность, которая является суммой погрешностей всех независимо измеряемых величин. В первом приближении суммарную ошибку δ_Σ вычисляют по формуле

$$\delta_\Sigma = \sqrt{\delta_s^2 + \delta_f^2 + \delta_a^2}, \quad (5)$$

где δ_s — относительная ошибка в определении площади фотопика пробы;

δ_f — относительная ошибка в определении площади фотопика градуировочного препарата;

δ_a — относительная ошибка в определении активности градуировочного препарата.

Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях ($X_{1лаб}$ и $X_{2лаб}$), проверяют согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 с использованием значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, Бк/кг	Относительное значение среднеквадратического отклонения повторности σ_r, %	Относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости σ_R, %	Относительное значение предела воспроизводимости R, %	Доверительные границы допускаемой относительной погрешности (при доверительной вероятности $P = 0,95$) $\pm \delta$, %
Цезий-137				
2—10000	10	13,3	37	26,6
Стронций-90				
0,2—200	5	6,6	19	13,2

9 Экспресс-метод определения содержания стронция-90

9.1 Подготовка проб к анализам

9.1.1 Подготовка проб сапропеля и низинного торфа

Из пяти проб, взятых пробоотборниками, для радиохимического анализа выбирают пробу, наиболее близкую по суммарной бета-активности к среднему значению. Пробу вынимают из пробоотборника, взвешивают целиком, высушивают до воздушно-сухого состояния и снова взвешивают.

Пробу прокаливают целиком при температуре 550 °С — 600 °С в течение 6—8 ч до полного удаления органического вещества. Периодически пробу вынимают из печи и перемешивают. После остывания прокаленную пробу взвешивают и определяют содержание золы K, %, по следующей формуле

$$K = 100\ (W_1 - W_0)/H, \quad (6)$$

где W_1 — вес тигля, г;

W_0 — вес тигля с золой, г;

Н — навеска пробы, г.

Методом квартования отбирают три навески массой 50—100 г.

На радиометре измеряют бета-активность в каждой из отобранных навесок. Проба считается хорошо гомогенизированной, если результаты измерений не различаются более чем в 1,5 раза от среднего значения. Если различия превышают указанную величину, то повторяют перемешивание и квартование.

Для радиохимического анализа выбирают навеску, суммарная бета-активность которой близка к среднему значению.

9.1.2 Подготовка проб органических удобрений, верхового и переходного торфа

Среднюю пробу измельчают и отбирают навеску массой 500 г методом квартования. Пробу озоляют в лотке из нержавеющей стали сначала при температуре 200 °С, а затем при температуре 550 °С — 600 °С в течение 6 ч до получения «белой золы». Определяют содержание золы по формуле (6).

Результаты записывают в рабочий журнал. Полученная зола поступает на радиохимический анализ.

9.2 Ход радиохимического анализа

9.2.1 Извлечение ^{90}Sr из озоленной пробы или золы

Навеску озоленной пробы (золы) массой 50 г с записью результатов взвешивания до одного десятичного знака помещают в широкогорлую посуду (в термостойкую коническую колбу или стакан) вместимостью 500 $см^3$. Приливают 50 $см^3$ раствора азотной кислоты молярной концентрации 6 моль/$дм^3$ и кипятят в течение 30 мин, накрыв колбу часовым стеклом.

Остывший и отстоявшийся раствор фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» на воронке Бюхнера (только декантат). Фильтрат сохраняют.

К остатку вновь приливают 50 $см^3$ раствора азотной кислоты молярной концентрации 6 моль/$дм^3$ и кипятят в течение 30 мин, накрыв колбу часовым стеклом.

Остывший раствор вместе с остатком фильтруют через фильтр на воронке Бюхнера. Не растворившийся остаток промывают на фильтре 60 $см^3$ горячей дистиллированной водой. Остаток отбрасывают. Полученный фильтрат объединяют с первым. Общий объем фильтрата должен быть 150 —160 $см^3$.

9.2.2 Экстракция ^{90}Sr

Полученный азотнокислый раствор помещают в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$ и подливают 50 $см^3$ хлороформа, перемешивают в течение 1—2 мин, разделяют фазы. К азотнокислому раствору вновь приливают 50 $см^3$ хлороформа и повторяют операции перемешивания и разделения фаз.

К азотнокислому раствору, находящемуся в делительной воронке, приливают 25 $см^3$ 5 %-ного раствора дициклогексил-18-краун-6 в хлороформе и перемешивают в течение 1 мин. Фазы разделяют и записывают время разделения с точностью до 10 мин.

Хлороформенную фазу переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$ и добавляют 20 $см^3$ раствора азотной кислоты молярной концентрации 2 моль/$дм^3$, перемешивают в течение 2—3 мин и разделяют фазы. К хлороформенной фазе вновь приливают 20 $см^3$ раствора азотной кислоты молярной концентрации 2 моль/$дм^3$ и повторяют перемешивание и разделение фаз.

9.2.3 Реэкстракция ^{90}Sr

Органическую фазу помещают в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$ и приливают 25 $см^3$ горячей дистиллированной воды (температура воды должна быть 70 °С — 80 °С), перемешивают в течение 2 мин и разделяют фазы. При перемешивании необходимо приоткрыть пробку делительной воронки.

Водную часть помещают в стеклянный стакан вместимость 200 $см^3$, а хлороформенную — в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$, вновь добавляют 25 $см^3$ горячей дистиллированной воды, перемешивают в течение 2 мин и разделяют фазы. Водную фазу объединяют с первой порцией, хлороформенную помещают в делительную воронку и проводят реэкстракцию в третий раз по той же методике. Водную фазу объединяют с первыми двумя.

9.2.4 Осаждение карбоната стронция

В полученный водный раствор вносят 0,2 $см^3$ раствора азотнокислого стронция массовой концентрацией Sr^{2+} 50 мг/$см^3$.

Далее раствор нейтрализуют насыщенным раствором углекислого аммония, содержащим 10 $см^3$ гидроксида аммония на 100 $см^3$ раствора, до щелочной реакции среды (pH = 10 по индикаторной бумаге). Раствор нагревают на электроплитке, дают сформироваться осадку в течение 10—15 мин.

Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента» при помощи фильтрационной ячейки, промывают небольшим количеством дистиллированной воды, а затем этиловым спиртом (5 $см^3$). По окончании фильтрации фильтр вынимают из фильтрационной ячейки, высушивают на воздухе и отправляют на радиометрию.

9.3 Радиометрические измерения

Радиометрические измерения выполняются с целью определения активности радионуклидов ^{90}Sr и ^{90}Y в подготовленных радиохимическим способом счетных образцах.

Включение радиометра и установление рабочего режима проводят в порядке, установленным в техническом описании на данный радиометр.

После установления рабочего режима выполняют контроль фоновой скорости счета радиометра n_f и скорости счета от контрольного источника n_k. Измерения фоновой скорости счета проводятся со стандартной подложкой.

Процедура измерений счетного образца включает:

- оценочное измерение скорости счета радиометра от ионизирующего стандартного образца ионизирующего стандартного образца (ИСО) с целью выбора времени экспозиции;
- выполнение с выбранным временем экспозиции симметричного цикла измерений с чередованием измерений фоновой скорости счета радиометра и скорости счета образца.

Время экспозиции τ, с, при измерениях счетного образца выбирается в диапазоне 30—300 с, исходя из условий достижения статистической погрешности 5 % — 30 % в единичном измерении (суммарной) скорости счета радиометра n_x в соответствии с данными таблицы 2.

Таблица 2

Статистическая погрешность, %	5	10	20	30
Время экспозиции, с	$1600/n_x$	$400/n_x$	$100/n_x$	$44/n_x$

Активность радионуклида в счетном образце A, Бк, определяется путем измерения скорости счета радиометром при регламентированных условиях, для которых предварительно определена чувствительность радиометра, по следующей формуле

$$A = (n_o/\varepsilon)\, C_n\, C_\lambda\, C_\varepsilon, \qquad (7)$$

где n_o — скорость счета ИСО, имп · с$^{-1}$ · Бк$^{-1}$; $n_o = n_x - n_f$;

n_x — скорость счета радиометра при размещении в нем счетного образца, имп · с$^{-1}$ · Бк$^{-1}$;

n_f — фоновая скорость счета радиометра, имп с$^{-1}$ · Бк$^{-1}$;

ε — аттестованное значение чувствительности радиометра, имп · с$^{-1}$ · Бк$^{-1}$,

C_n — поправка, учитывающая собственные параметры радиометра (мертвое время) при больших значениях скорости счета;

C_λ — поправка на распад или накопление ^{90}Y для приведения результатов к моменту химического выделения радионуклида;

C_ε — поправка, учитывающая отличие условий измерения от условий градуировки радиометра по чувствительности.

Для приготовления счетных образцов должны применяться подложки, предварительно проверенные на отсутствие радиоактивного загрязнения. Размеры и масса вещества активной части счетного образца должны соответствовать техническим требованиям.

Симметричный цикл измерений счетного образца выполняется при выбранном времени экспозиции в четыре этапа:

- измерение фона (3 раза) измерение образца (5 раз);
- измерение фона (3 раза) измерение образца (5 раз);
- измерение фона (3 раза) измерение образца (5 раз);
- измерение фона (3 раза).

Измерение фоновой скорости счета радиометра производится с контрольной подложкой. За текущее время измерения данного счетного образца принимается время τ_n середины (третье измерение) второй серии измерений счетного образца в цикле.

9.4 Обработка результатов измерений

Среднеарифметическое значение n_f и абсолютное среднеквадратичное отклонение S_f для результатов измерений фоновой скорости счета радиометра из совокупности всех результатов наблюдений рассчитывают по формулам

$$\overline{n}_f = \frac{\overline{N}_f}{\tau}, \quad \overline{N}_f = \frac{\sum_{i=1}^{m} N_n}{m}; \qquad (8)$$

$$S_f = \frac{1}{\tau}\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m} N_6^2 - m\overline{N}_f^2}{m(m-1)}}, \qquad (9)$$

где $\overline{N}_f$ — среднеарифметическое значение числа отсчета радиометра за время τ;

N_{fi} — число отсчетов радиометра за время τ в i-м наблюдении фона;

τ — время экспозиции в секундах;

m — полное количество результатов наблюдений фона в регламентированном цикле (m = 12).

Значение минимальной измеряемой скорости счета (n_{min}) радиометра и минимальной измеряемой активности (A_{min}) данного радионуклида в счетном образце рассчитывают по формуле

$$n_{min} = 0{,}1\sqrt{\overline{n}_f},$$
$$A_{min} = n_{min}/e. \quad (10)$$

Совокупность результатов наблюдений скорости счета радиометра обрабатывается при измерениях счетного образца.

$$\overline{N}_x = \frac{\sum_{j=1}^{l} N_{xj}}{l}; \quad \overline{n}_x = \frac{\overline{N}_x}{\tau}, \quad (11)$$

$$S_x = \frac{1}{\tau}\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{l} N_{xj}^2 - l\overline{N}_x^2}{l(l-1)}}, \quad (12)$$

где $\overline{N}_x$ — среднеарифметическое значение числа отсчета радиометра за время при анализе образца;

N_{xj} — число отсчетов радиометра за время τ в j-м измерении образца;

τ — время экспозиции в секундах;

j — порядковый номер результатов наблюдения числа отсчетов радиометра;

l — количество результатов наблюдений в регламентированном цикле (l = 15);

$\overline{n}_x$ — среднеарифметическое значение единичного измерения образца.

Значение скорости счета радиометра, обусловленное регистрацией излучения измеряемого радионуклида в счетном образце, рассчитывают по формуле:

$$n_o = n_x - n_f, \quad (13)$$

Данный результат относится к текущему времени измерения.

В случае $n_o < n_{min}$ результат измерения активности радионуклида в счетном образце A, Бк, представляют в виде

$$A < A_{min} + q, \quad (14)$$

где q — ошибка определения эталона, $q = A_{min}(0{,}5 + 0{,}01\delta_\varepsilon)$;

δ_ε — относительная погрешность аттестации радиометра по чувствительности.

В случае $n_o > n_{min}$ активность радионуклида в счетном образце A, Бк, рассчитывается по формуле (7). При этом:

- поправка C_ε принимается для данного счетного образца на основании аттестованной зависимости чувствительности радиометра от массы активного вещества в счетном образце;

- поправка $C_n = 1 + n_x \tau_м$, где $\tau_м$ — мертвое время радиометра, по результатам метрологической аттестации. При значениях $n_x < 1000$ отсчет/с можно принять $c_n = 1$;

- поправку C_λ вычисляют по формуле

$$C_\lambda = \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_{^{90}Y}}{\varepsilon_{^{90}Sr}}(1 - e^{-\lambda\tau_n\tau_b})}, \quad (15)$$

где $\varepsilon_{^{90}Y}$ и $\varepsilon_{^{90}Sr}$ — чувствительность радиометра при регистрации излучения радионуклидов ^{90}Y и ^{90}Sr, соответственно;

$\lambda = 1{,}07 \cdot 10^{-2}$ ч$^{-1}$ — постоянная распада ^{90}Y;

τ_n — текущее время измерения счетного образца;

τ_b — текущее время химического разделения ^{90}Sr от ^{90}Y.

Определение удельной активности ^{90}Sr в воздушно-сухом образце L, Бк/кг, проводится по формуле

$$L = \frac{A}{mW}, \quad (16)$$

где A — активность ^{90}Sr в счетном образце, Бк;

m — масса анализируемого образца в воздушно-сухом состоянии, кг;

$W = 0,95$ — химический выход стронция.

Вычисления проводятся с точностью до второго знака после запятой, округление проводят до одной десятой.

Абсолютную погрешность определения активности радионуклидов в счетном образце рассчитывают по формуле

$$\Delta A = A^2 \left(\frac{\sqrt{S_t^2 + S_x^2}}{n_0} + 0,01\delta_\varepsilon \right), \quad (17)$$

где δ_ε — относительная погрешность аттестации радиометра по чувствительности, %.

9.5 Оформление результатов радиометрических измерений

Результаты радиометрических измерений в протоколах испытаний должны быть представлены в виде таблицы (см. таблица 3).

Таблица 3

№ п/п	№ образца	Количество серий	Скорость счета, имп/сек	Активность, Бк	Погрешность абсолютная, Бк

9.6 Обработка результатов

Удельная активность ^{90}Sr в анализируемых образцах рассчитывается по формуле (16).

Погрешность определения ^{90}Sr складывается из погрешностей определения активности измеряемого образца, массы анализируемой навески и химического выхода ^{90}Sr.

В целом, относительную погрешность определения, δ_Σ рассчитывают по формуле

$$\delta_\Sigma = \sqrt{\delta_A^2 + \delta_w^2 + \delta_m^2}, \quad (18)$$

где δ_A — относительная погрешность определения активности образца

$$\left(\delta_A = \frac{\Delta_A}{A} \right);$$

δ_w — относительная погрешность определения химического выхода ^{90}Sr;

δ_m — относительная погрешность определения массы, анализируемой навески.

Как правило, относительная погрешность определения активности образца значительно больше, чем сумма относительных погрешностей остальных измеряемых величин:

$$\delta_A >> \delta_w + \delta_m, \quad (19)$$

10 Метрологические характеристики

Методы определения удельной активности техногенных радионуклидов обеспечивают получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях ($X_{1лаб}$ и $X_{2лаб}$), проверяют согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 с использованием значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1.

11 Контроль качества результатов измерений

Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение стабильности результатов измерений с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6. Общие требования к компетентности лабораторий в проведении испытаний по ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025.

12 Требования безопасности и квалификации персонала

Радиохимики или агрохимики, работающие или временно привлекаемые к радиохимическому анализу и изготовлению эталонных препаратов, должны руководствоваться [1]—[3].

При эксплуатации бета-радиометров должны соблюдаться правила и требования [4].

Радиохимические анализы должны выполняться персоналом, имеющим специальное высшее или среднее химическое образование.

Радиометрические измерения должны проводиться персоналом, имеющим соответствующую квалификационную группу по технике безопасности при работе на электроустановках по [4].

Весь персонал, занятый при проведении анализов и радиометрических измерений, должен быть допущен медицинскими органами к работе с радиоактивными источниками.

Библиография

[1]	СП 2.6.1.758—99	Нормы радиационной безопасности (НРБ 99)
[2]	ОСП—99	Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений
[3]	СП 2.6.1.799—99	Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности
[4]	ПОТ РМ-016—2001 РД 153-34.0-03.150—2000	Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности) при эксплуатации электроустановок. Утв. постановлением Минтруда РФ от 5 января 2001 г. № 3 и приказом Минэнерго РФ от 27 декабря 2000 г. № 163

УДК 636.086.001.4:006.354

ОКС 65.020.01
65.080

Ключевые слова: органические удобрения, сапропель, торф, цезий-137, стронций-90, экспресс-метод, отбор проб, подготовка проб к анализу, ход анализа, гамма-спектрометрические измерения, радиометрические измерения, обработка результатов

Редактор переиздания *Е.И. Мосур*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *С.В. Смирнова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 21.09.2020. Подписано в печать 18.12.2020. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,70.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru