МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ПО САНИТАРНОМУ КОНТРОЛЮ ЗА СОДЕРЖАНИЕМ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ОБЪЕКТАХ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

Москва. 1980

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач СССР
П. Н. БУРГАСОВ
03.12.79 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ПО САНИТАРНОМУ КОНТРОЛЮ ЗА СОДЕРЖАНИЕМ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ОБЪЕКТАХ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

Под общей редакцией А. Н. Марея и А. С. Зыковой

Москва 1980

Настоящие «Методические рекомендации» подготовили:

Введение — *А. Н. Марей*
Глава 1 — *А. Н. Марей*
Глава 2 — *А. С. Белицкий, А. С. Зыкова, А. Н. Марей*
Глава 3 — *Р. М. Бархударов, Б. К. Борисов, Н. Г. Гусев, И. А. Лихтарев, А. Н. Марей, П. В. Рамзаев, В. П. Шамов*
Глава 4 — *М. М. Голутвина, О. А. Михайлова, Н. Я. Новикова, Д. К. Попов, Л. А. Теплых, Н. С. Швыдко*
Глава 5 — *С. М. Вакуловский, Г. Г. Дорошенко, В. Ф. Дричко Э. Д. Крисюк, Е. С. Леонов, В. П. Рублевский*
Глава 6 — *Р. М. Бархударов, В. И. Поникаров, Ю. С. Степанов.*

Радиохимические и гамма-спектрометрические методики представили:

М. М. Аккудинова, В. М. Бочкарев, П. Д. Булкина, И. Г. Водовозова, Т. Ф. Воронина, М. М. Голутвина, В. Ф. Дричко, Г. П. Ефремова, С. Я. Зайдман, С. В. Идхельсон, Г. А. Кузнецова, А. Е. Коваленко, Е. Л. Мордберг, А. И. Михайлова, О. А. Михайлова, М. П. Нехорошева, М. А. Немцова, Н. Я. Новикова, Е. И. Орлова, Ф. И. Павлоцкая, Д. К. Попов, Р. И. Погодин, В. М. Поликаров, С. П. Росянов, Б. Н. Раевский, Ф. Я. Ровзинский, М. Д. Сычева, Н. А. Сусорева, В. Д. Спирин, Ю. С. Степанов, Е. Д. Стукин, Л. А. Теплых, Г. Е. Шаронов, Н. С. Швыдко, Е. И. Юшкан, Г. В. Яковлева.

Кроме того, в «Методические рекомендации» вошел ряд методик, опубликованных в различных изданиях.

Л-78842 Формат 60×90¹/₁₆ Объем 21 п. л.
Тираж 2500 экз. Зак. 635 Цена 2 руб.

Вторая типография МЗ СССР

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ 8

Глава 1. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИНЦИПЫ ОРГАНИЗАЦИИ КОНТРОЛЯ 10

1.1. Организация текущего контроля 13

1.2. Основные принципы подхода к методам отбора и исследования проб 17

Глава 2. ОРГАНИЗАЦИЯ И МЕТОДЫ САНИТАРНОГО КОНТРОЛЯ ЗА ВНЕШНЕЙ СРЕДОЙ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ЕЕ РАДИОАКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ 20

2.1. Контроль за радиационной обстановкой, обусловленной удалением в водоемы сточных вод, содержащих радиоактивные вещества 20

2.2. Контроль за подземными источниками хозяйственно-питьевого водоснабжения 30

2.3. Контроль за радиационной обстановкой, обусловленной загрязнением атмосферного воздуха радиоактивными веществами 33

2.4. Контроль за радиационной обстановкой, обусловленной тропосферными и стратосферными выпадениями 40

Глава 3. КОНТРОЛЬ ЗА СОДЕРЖАНИЕМ РАДИОНУКЛИДОВ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА 46

3.1. Методы прижизненного определения 46

3.2. Посмертное определение 52

Глава 4. МЕТОДЫ РАДИОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА . . . 60

4.1. Основы радиохимического анализа 60

4.1.1. Отбор проб для радиохимического анализа . . 60

4.1.2. Внесение носителей и минерализация проб . . 61

4.1.3. Выделение радионуклидов из проб (концентрирование) 67

4.1.4. Очистка выделенных радиоизотопов от посторонних нуклидов и сопутствующих макроэлементов 71

4.1.5. Идентификация и проверка радиохимической чистоты 73

4.1.6. Определение химического выхода изотопа . . 79

Стр.

4.1.7. Приготовление растворов носителей 86
4.1.8. Чувствительность и точность радиохимического анализа 87
4.2. Подготовка проб к радиохимическому анализу . . 88
4.2.1. Пробы природных и сточных вод 88
4.2.2. Пробы почвы 92
4.2.3. Пробы растительности и пищевых продуктов . 94
4.3. Методы определения важнейших радионуклидов . . 95
4.3.1. Определение трития (окиси) 95
4.3.1.1. В объектах внешней среды 95
4.3.1.2. В атмосферном воздухе 98
4.3.2. Определение углерода-14 в объектах окружающей среды 99
4.3.3. Определение фосфора-32 103
4.3.3.1. В воде и гидробионтах 103
4.3.3.2. В моче и молоке 105
4.3.4. Определение железа-59 в грунтах и почвах . . 109
4.3.5. Определение кобальта-60 112
4.3.5.1. В донных отложениях и почве . . . 112
4.3.5.2. В объектах внешней среды 115
4.3.6. Определение цинка-65 117
4.3.6.1. В воде и гидробионтах 117
4.3.6.2. В грунтах и почвах 120
4.3.6.3. В выпадениях 122
4.3.7 Определение стронция-90 124
4.3.7.1. В пищевых продуктах и растительности 124
4.3.7.1.1. Выделение иттрия-90 в виде оксалата 124
4.3.7.1.2. Выделение иттрия-90 экстракцией моноизооктиловым эфиром метилфосфоновой кислоты 127
4.3.7.1.3. Последовательное определение стронция-90 и цезия-137 из одной пробы 129
4.3.7.1.4. Выделение иттрия-90 экстракцией трибутилфосфатом 129
4.3.7.2. В золе костной ткани 131
4.3.7.2.1. Выделение иттрия-90 экстракцией моноизооктиловым эфиром метилфосфоновой кислоты 131
4.3.7.2.2. Выделение иттрия-90 экстракцией трибутилфосфатом 132
4.3.7.3. В почве 133

Стр.

4.3.7.4. В природных водах, загрязненных продуктами деления возрастом более одного года 137
4.3.8. Определение стронция-89 в пищевых продуктах, растительности и костной ткани 138
4.3.9. Определение иттрия-90, иттрия-91, церия-141 и церия-144 в объектах внешней среды . . . 140
4.3.10. Определение циркония-95 в почве и растительности 146
4.3.11. Определение рутения-103 и рутения-106 в объектах внешней среды 149
4.3.12. Определение йода-131 151
4.3.12.1 В выпадениях, растительности и молоке 151
4.3.12.2. В молоке (анионообменный метод) . . 154
4.3.13. Определение цезия-137 155
4.3.13.1. В природных водах 155
4.3.13.2. В почве 157
4.3.13.3. В почве и донных отложениях (экспресс-метод) 158
4.3.13.4. В пищевых продуктах и растительности 160
4.3.14. Определение бария-140 в объектах внешней среды 162
4.3.15. Определение полония-210 165
4.3.15.1. В растительности и пищевых продуктах 166
4.3.15.2. В почве 168
4.3.16. Определение свинца-210 169
4.3.16.1. В почве, растительности и пищевых продуктах 169
4.3.16.2. В природных и сточных водах . . . 172
4.3.17 Определение радия-226 172
4.3.17.1. В почве, растительности и пищевых продуктах 173
4.3.17.2. В костной ткани 175
4.3.17.3. В объектах внешней среды 176
4.3.18. Определение радия-228 в объектах внешней среды 178
4.3.19. Определение тория 178
4.3.19.1. В почве, иле и растительности с реактивом арсеназо III 180
4.3.19.2. В природных и сточных водах с реактивом арсеназо III 182
4.3.19.3. В почве с реактивом «торон» . . . 183
4.3.19.4. В золе костей и молоке с реактивом «торон» 184
4.3.19.5. Определение суммы изотопов тория в почве, иле и растительности 186

Стр.

4.3.20. Определение тория-228 190
4.3.20.1. Эманационный метод 190
4.3.20.2. По радию-224 191
4.3.21. Определение урана 192
4.3.21.1. Определение микроколичеств урана в почве 192
4.3.21.2. В почве и других минеральных пробах 195
4.3.21.3. В природных водах 197
4.3.21.4. В растительности 198
4.3.22. Определение плутония-239 201
4.3.22.1. В воздухе, растительности и воде . . 201
4.3.22.2. В почве и донных отложениях . . . 204
4.3.22.3. В легочной ткани 206
4.3.22.4. В костной ткани 208
4.4. Методы систематического анализа 210
4.4.1. Определение радиоактивных изотопов церия, стронция, цезия и циркония в пробах снега, выпадений и атмосферного воздуха 210
4.4.1.1. Церий-141 и церий-144 212
4.4.1.2. Стронций-89 и стронций-90 215
4.4.1.3. Цезий-137 217
4.4.1.4. Цирконий-95 и цирконий-97 218
4.4.2. Определение полония-210, свинца-210 и изотопов тория в объектах внешней среды 219
4.4.2.1. Выделение свинца-210 и полония-210 и определение свинца-210 222
4.4.2.2. Определение полония-210 224
4.4.2.3. Выделение тория 225
4.4.3. Определение стабильных калия, кальция и стронция методом фотометрии пламени 226
4.4.3.1. Определение калия в растительности, почве и молоке 227
4.4.3.2. Прямое определение кальция в растительности, почве, молоке и костях . . 229
4.4.3.3. Определение стронция в растительности, костях и молоке 231
Глава 5. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ РАДИОАКТИВНОСТИ . . . 234
5.1. Общие принципы 234
5.2. Измерение бета-радиоактивности 238
5.3. Измерение альфа-радиоактивности 255
5.4. Гамма-спектрометрические методы анализа . . . 265

Стр.

Глава 6. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА 295

6.1. *Определение истинного значения измеряемой величины* 296

6.2. Нахождение общего среднего значения нескольких выборок 299

6.3. Определение разницы между средними значениями выборок 302

6.4. Оценка коэффициента корреляции 303

6.5. Нахождение уравнения регрессии 306

ПРИЛОЖЕНИЕ 309

ВВЕДЕНИЕ

Прогрессирующее использование ядерной энергии в народном хозяйстве и ряде других областей нередко связано с удалением в окружающую среду отходов, содержащих радиоактивные вещества, где загрязняющим фактором обычно являются искусственные радионуклиды. Однако, в некоторых случаях загрязнение объектов окружающей среды происходит за счет техногенного поступления естественных радиоактивных веществ.

Уровни допустимого содержания радионуклидов в различных объектах внешней среды, как и поступление их в организм человека, регламентируются отечественным санитарным законодательством. Контроль за его выполнением лежит на органах государственного санитарного надзора и специальных службах соответствующих ведомств. Одна из основных форм данного контроля — определение концентраций радионуклидов преимущественно в тех объектах окружающей среды, которые имеют непосредственное отношение к жизнедеятельности человека: в атмосферном воздухе, воде, почве, пищевых продуктах и т. д. При этом для получения сопоставимых результатов необходимо использовать однотипные приемы при отборе проб, их первичной обработке и проведении радиохимических определений. Настоящее руководство устанавливает принципы организации и методы контроля за содержанием радиоактивных веществ в объектах окружающей среды. Основное внимание уделено методам определения радионуклидов, имеющих наибольшее значение как возможных источников облучения населения.

Исходя из реальных условий современности, главное место отводится определению радионуклидов, поступающих в окружающую среду с радиоактивными отходами предприятий всего ядерно-топливного цикла атомной энергетики и других объектов, а также с продуктами испытаний ядерного оружия. Наряду с этим, изложены методы определения в объектах внешней среды ряда естественных радионуклидов. Издание настоящих «Методических рекомендаций» направлено

на дальнейшее совершенствование контроля за окружающей средой для обеспечения радиационной безопасности населения.

«Методические рекомендации» предназначены для сотрудников радиологических подразделений санэпидстанций, медсанчастей, служб внешней дозиметрии и других организаций, осуществляющих контроль за содержанием радионуклидов в объектах внешней среды.

Глава 1

ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИНЦИПЫ ОРГАНИЗАЦИИ КОНТРОЛЯ

Обеспечение радиационной безопасности населения от воздействия ионизирующих излучений, обусловленных загрязнением окружающей среды радиоактивными веществами, достигается выполнением требований санитарного законодательства. Последним регламентируются условия размещения объектов, являющихся потенциальными источниками загрязнения внешней среды радиоактивными веществами, использования ядерных взрывов в промышленных целях, удаления и обезвреживания радиоактивных отходов, допустимые уровни содержания радиоактивных веществ в объектах внешней среды, пределы допустимого поступления и содержания их в организме человека, а также пределы доз излучения для отдельных лиц и всего населения. Наличие отечественного санитарного законодательства (соответствующих санитарных правил и нормативов) дает проектным и хозяйственным организациям необходимые данные для правильного проектирования и использования радиоактивных материалов, которое сводит до минимума загрязнение окружающей среды. Своевременность и полноту соблюдения требований санитарного законодательства осуществляют предупредительным санитарным надзором и текущим контролем.

Предупредительный надзор производится органами государственного санитарного надзора в период проектирования и строительства объектов, являющихся потенциальными источниками облучения человека. Основная его задача — предупреждение непосредственного облучения людей и загрязнения радиоактивными веществами объектов внешней среды при планируемом их удалении, а также прогнозирование дозовой нагрузки на население при непланируемом поступлении радиоактивных веществ (аварии) в окружающую среду.

Текущий государственный санитарный контроль приобретает основное значение в процессе изготовления и использования радиоактивных материалов (источников облучения) при планируемых, а также в случае непланируемых поступлений радиоактивных веществ в окружающую среду (аварии, испытания ядерного оружия, проводимые до последнего времени в некоторых странах и т. д.). Он осуществляется органами санитарного надзора министерств здравоохранения. Ведомственный контроль производится службами соответствующих министерств и ведомств.

В зависимости от вида и мощности источников, масштабов распространения радиоактивных веществ и характера обусловленного ими загрязнения окружающей среды подходы к организации текущего санитарного контроля могут быть различными. Однако во всех случаях конечная цель его — предупреждение отрицательного воздействия данного фактора на здоровье населения, достигаемое следующими способами:

1. Контроль за удаляемыми в окружающую среду отходами предприятий и учреждений, добывающих, производящих или использующих радиоактивные материалы.

2. Контроль за содержанием радиоактивных веществ в объектах внешней среды (атмосферный воздух, почва, вода, пищевые продукты и т. д.); выявление основных путей их воздействия на человека.

3. Контроль за поступлением радиоактивных нуклидов в человеческий организм по соответствующим путям (пероральный, ингаляционный), а также за дозами при внешнем и внутреннем облучении; определение дозы от облучения, получаемой населением.

4. Оценка радиационной обстановки, формирующейся в отдельных местностях и на территории всей страны, с последующей информацией о ней соответствующих органов*.

Выполнение первой задачи достигается:

— непосредственным измерением радиоактивности отходов в местах их удаления;

В ряде случаев большую ценность представляют периодические исследования (в качестве тестов) других элементов внешней среды, *не имеющих прямого отношения к облучению человека, но позволяющих* выявить наличие длительных загрязнений, например, определение в динамике уровней загрязнения радиоактивными изотопами водорослей, листьев деревьев и других объектов, не используемых человеком в пищу.

— определением количества радиоактивных веществ, поступающих в окружающую среду с отходами, их нуклидного, а при необходимости и химического состава;

— выявлением нуклидов, дающих основной вклад в дозу излучения, получаемую населением.

Осуществление второй задачи обеспечивается:

— отбором и исследованием проб соответствующих объектов внешней среды на содержание в них радионуклидов с учетом характера отходов, условий их удаления и особенностей распространения применительно к конкретной обстановке;

— измерением доз ионизирующего излучения на местности (при наличии γ-излучателей).

Решение третьей задачи предусматривается следующими способами:

— определением количества радиоактивных веществ, поступающих в организм человека из соответствующих объектов внешней среды ингаляционным и пероральным путем с учетом местных особенностей питания, водоснабжения соответствующих контингентов, длительности поступления и т. д.;

— определением содержания соответствующих радиоактивных нуклидов в организме людей (при необходимости);

— непосредственным измерением или расчетом доз внешнего излучения.

При этом требуется собрать информацию необходимую: а) для оценки доз, получаемых отдельными лицами или группами лиц в результате загрязнения объектов внешней среды или обусловленных естественными источниками радиации; б) для оценки средних по времени популяционных доз, воздействию которых подвергается население области, республики или страны, что обеспечивается усреднением во времени данных, характеризующих дозу излучения, обусловленную всеми источниками ионизирующей радиации.

Постановка четвертой задачи исходит из необходимости всегда иметь сведения о динамике радиационной обстановки, обусловленной загрязнением окружающей среды, как в отдельных пунктах, регионах, так и в масштабе всей страны во времени. Осуществление ее обеспечивается непрерывным накоплением сведений на местах в практических учреждениях, занимающихся вопросами контроля, концентрированием их в научных центрах с последующим обобщением, анализом и периодической выдачей информации. На основании изучения полученной информации в этих центрах про-

изводится оценка степени вероятного риска возникновения отдаленных последствий облучения, а при необходимости разработка соответствующих профилактических мероприятий.

В настоящем руководстве рассматриваются лишь вопросы контроля за содержанием радионуклидов в объектах окружающей среды и в организме человека.

1.1. Организация текущего контроля

В зависимости от поставленных задач текущий контроль осуществляют в масштабах страны (например, при стратосферных выпадениях), отдельных регионов (при авариях с выбросом в окружающую среду большого количества радиоактивных веществ) или в пределах ограниченных участков местности вокруг одного или группы источников выделения радиоактивных отходов. Подходы к организации системы контроля в каждом из этих случаев различны, хотя цель одна.

При контроле за радиационной обстановкой, обусловленной глобальными выпадениями, исходят из необходимости получения усредненных данных, характеризующих уровни загрязнения объектов внешней среды и дозы излучения, получаемой населением в крупных масштабах (страна, республика, область). Поэтому систему контроля строят организацией сети наблюдательных станций и проведением длительных систематических наблюдений, имея в виду получение данных, характерных для достаточно обширных зон. Объектами контроля являются радиоактивные осадки, атмосферный воздух, почва, водоемы, растительность, пищевые продукты, иногда — питьевая вода. Наряду с проведением исследований по определению уровней загрязнения объектов внешней среды радиоактивными веществами, измерениями обусловленных ими доз проникающей радиации на местности производят сбор материалов, позволяющих выявить особенности, установить закономерности и оценить значимость влияния различных факторов на процессы миграции критических нуклидов из атмосферы, почвы, водоемов в пищевые продукты, на поступление их в организм человека.

Принципы подхода к контролю в данной области остаются постоянными, однако объем и характер наблюдений изменяется во времени в связи с изменением во времени плотно-

сти и состава выпадений, удельной значимости различных путей миграции радиоактивных веществ в организм и т. д.

Система контроля при авариях направлена на оперативное выявление интенсивности и масштабов загрязнений, представляющих опасность для жизни и здоровья людей, оказавшихся в данной зоне, для принятия срочных мер по устранению этой опасности. В дальнейшем работы по контролю предусматривают обоснование мер, направленных на ликвидацию санитарных последствий аварии.

При аварийной ситуации, возникающей вследствие выброса радионуклидов из атомной электростанции (АЭС), экстренное дозиметрическое обследование выполняют по аварийному плану, который должен быть составлен заблаговременно на каждой АЭС в соответствии с «Временными методическими указаниями для разработки мероприятий по защите населения в случае аварии ядерных реакторов» (№ 372/1-70. М., 1971).

Загрязнение внешней среды радиоактивными отходами обычно носит локальный характер, что определяет схему расположения сети контрольных пунктов.

Предметами контроля являются:

— источники возникновения радиоактивных отходов и сами отходы в местах их удаления в окружающую среду;

— объекты внешней среды, куда поступают отходы (водоем, атмосфера и др.), из которых происходит миграция радиоактивных веществ в организм человека (пищевые продукты и др.), или те, которые в результате загрязнения становятся источниками внешнего облучения населения.

Масштабы, объем и характер контроля определяются в зависимости от мощности источников, количества и природы удаляемых радиоактивных отходов, условий их удаления, особенностей среды, куда поступают отходы, характера ее использования, привычек, бытового уклада и условий жизни местного населения.

Учитывая большое разнообразие возможных вариантов обстановки, встречающееся в практике, следует подчеркнуть нецелесообразность одинакового подхода к организации контроля при различной мощности источников загрязнения.

В качестве ориентировочной может быть использована схема ВОЗ, которая состоит в следующем:

1. В тех случаях, когда количество радиоактивных отходов, удаляемых в окружающую среду, незначительно (на-

пример, из учреждения, работающего с небольшим количеством нуклидов), контроль может быть ограничен эпизодическими исследованиями проб отходов, подлежащих удалению, и проверкой документов данного учреждения, регистрирующих их количество и активность. Необходимости в проведении контроля за внешней средой в таких случаях, как правило, нет. Исключение могут представлять случаи, когда суммарное количество радиоактивных веществ, удаляемых с отходами ряда небольших учреждений, сконцентрированных в данном районе, достигает значительных величин (более 10 Ки в год).

2. В пунктах с широким использованием нуклидов для промышленных и других целей, а также в районах расположения исследовательских реакторов, ускорителей и т. п. контроль включает систематическое измерение доз γ-излучения на местности, отбор и исследование проб соответствующих объектов внешней среды в зоне распространения отходов. Если результаты контроля, проводимого в течение достаточно длительного периода (не меньше года), свидетельствуют о том, что дозы, получаемые критической группой населения, составляют ничтожную долю от пределов дозы, установленной для населения, то в дальнейшем при безаварийной работе указанных объектов и стабильных масштабах использования нуклидов систематический контроль может быть заменен эпизодическими проверками удаляемых отходов и объектов внешней среды, где можно ожидать накопления радиоактивных веществ.

3. В районах расположения крупных энергетических реакторов радиохимических предприятий по переработке облученных ТВЭЛов и других мощных потенциальных источников загрязнения, контроль включает в себя полный комплекс наблюдений, т. е. проведение систематических измерений радиоактивности всех видов радиоактивных отходов в местах их удаления, дозы γ-излучения на местности (преимущественно под факелом), отбора и исследования проб соответствующих объектов окружающей среды, а при наличии показаний — и непосредственные определения содержания радиоактивных нуклидов в организме наиболее уязвимых контингентов населения.

Основные положения контроля за радиационной обстановкой при эксплуатации АЭС определены в «Рекомендациях по дозиметрическому контролю в районах расположения АЭС» (№ 289/3-74. М., 1974).

Наряду с осуществлением дозиметрического контроля во всех случаях, представляющих потенциальную опасность загрязнения объектов внешней среды радиоактивными веществами, должны быть собраны (и в дальнейшем периодически обновляться) сведения, характеризующие особенности условий данной местности и проживающего здесь населения. Сюда относятся данные о природных условиях (топографические, почвенно-климатические и др.), об экономике района (удельный вес сельского хозяйства, преобладающие его направления, использование минеральных удобрений, система снабжения местного населения продовольствием и т. д.), о численности, национальном составе населения и санитарных условиях его жизни (структуре питания, водоснабжении, типе жилищ и т. п.).

Во всех случаях при текущем контроле в центре внимания должны находиться радиоактивные нуклиды, дающие главный вклад в дозу от облучения, важнейшие пути их поступления в организм. Исходя из этого, на основании сведений о свойствах упомянутых нуклидов, закономерностях их поведения в соответствующих объектах внешней среды с учетом конкретной обстановки, необходимо идентифицировать как эти нуклиды, так и соответствующие группы населения. Такой прием позволит уменьшить непроизводительные затраты сил и времени на осуществление контроля, а также повысить его действенность.

При различных ситуациях в качестве «основных» могут быть разные нуклиды, равно как состав наиболее уязвимых групп населения может быть представлен различными контингентами. Например, к числу нуклидов, содержащихся в выбросах реакторов АЭС, удаляемых в атмосферу, обычно относится ^{131}I и группа радиоактивных инертных газов (^{41}Ar, ^{85}Kr, ^{133}Xe). Первый представляет опасность как источник внутреннего облучения щитовидной железы у детей, которые в данном случае наиболее уязвимая группа. Вторые являются источником внешнего облучения, поэтому воздействию их подвергаются контингенты, включающие различные возрастные группы людей, проживающие на местности, находящейся под факелом указанных газов. Следовательно, санитарный контроль за выбросами АЭС, удаляемыми в атмосферу, должен быть направлен преимущественно на определение содержания ^{131}I и радиоактивных инертных газов непосредственно в выбросах (^{131}I — в траве и молоке коров, пасущихся вблизи

расположения АЭС), а также на измерение γ-излучения на территории в пределах распространения этого факела.

При необходимости может быть проконтролировано наличие ^{131}I в щитовидной железе детей, употребляющих молоко от местного скота, непосредственным измерением.

С течением времени объем и характер контроля требует корректирования с учетом возможных изменений количества радиоактивных отходов, характера использования среды, куда удаляют отходы, условий жизни населения, а также применения более совершенных методов контроля.

1.2. Основные принципы подхода к методам отбора и исследования проб

Объем исследований, проводимых с целью контроля, и необходимую точность результатов можно варьировать в зависимости от важности стоящей задачи, срочности ее решения, уровней загрязнения контролируемой среды. Например, при аварийной ситуации с интенсивным загрязнением окружающей среды первоочередное значение имеет оперативность получения информации. Высокая точность измерений проб в этом случае (на первом этапе) играет второстепенную роль. В условиях длительного загрязнения окружающей среды относительно малыми концентрациями нуклидов решающее значение приобретает высокая точность определения указанных нуклидов и достаточно большое количество проб, позволяющее исключить случайный характер загрязнений и обеспечить статистическую достоверность полученных результатов.

Независимо от вида объектов и характера контролируемой среды, отбираемые пробы должны быть представительными, т. е. в полной мере отражать свойства этой среды в данный период времени. Соблюдение указанного требования обеспечивают правильным выбором пунктов и способов отбора пробы. Если загрязняющим фактором являются короткоживущие нуклиды, существенное значение приобретает время с момента отбора пробы до ее измерения.

Количество пунктов отбора и число отбираемых в них проб должно быть достаточным для пространственной характеристики уровней содержания радиоактивных веществ в данной среде. Их определяют поставленными задачами и конкретными условиями (мощность источника, особенности

распространения радиоактивных нуклидов в данной среде, природные факторы и т. д.).

Частота отбора проб должна обеспечивать получение сведений о динамике уровней загрязнения изучаемых объектов во времени. Ее устанавливают в зависимости от решаемой задачи и конкретных условий (характера источника, ритма поступления радиоактивных веществ в данную среду, их нуклидного состава, сезонных особенностей вероятного воздействия на человека и др.).

Объем отбираемых проб зависит от состава и концентрации радионуклидов, применяемых методов обработки и измерения проб, а также от необходимой степени точности получаемых результатов.

Способы отбора проб однотипных объектов, подвергшихся загрязнению одинаковыми путями, как и методы их обработки, должны быть идентичны, так как это ограничивает возможность ошибок при анализе и обобщении результатов.

Получение усредненных данных, характеризующих уровни содержания радиоактивных нуклидов в контролируемых объектах по соответствующим признакам (в пределах определенной территории или за определенный период и т. д.), можно обеспечить различными способами, например:

— усреднением числовых величин, полученных в результате исследования отдельных проб, с последующей статистической обработкой, позволяющей установить границы диапазона встречающихся концентраций и статистическую достоверность результатов, что является важным обстоятельством при их оценке;

— усреднением отдельных однотипных проб, отобранных в ряде пунктов в пределах определенной территории или в одном пункте за соответствующий период времени, с дальнейшим исследованием их в лаборатории.

Использование того или иного приема вполне оправдано в зависимости от целевого назначения данных исследований, содержания определяемых нуклидов в пробах, от применяемых методов обработки проб, разрешающей способности измерительных приборов, а также от других условий, определяющих производственные возможности данной лаборатории.

Для обеспечения точности проводимых измерений необходимо регулярно производить калибровку приборов с помощью соответствующих эталонов.

Достоверность аналитических результатов достигают дублированием проб, а также анализом контрольных («слепых») дубликатов, число которых в каждой лаборатории должно составлять не менее 10% количества анализируемых проб.

Следует также периодически контролировать стандартные растворы.

При обнаружении расхождений в результатах необходимо выявить и устранить причину.

Глава 2

ОРГАНИЗАЦИЯ И МЕТОДЫ САНИТАРНОГО КОНТРОЛЯ ЗА ВНЕШНЕЙ СРЕДОЙ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ЕЕ РАДИОАКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Организация и методы контроля за радиоактивностью разных объектов окружающей среды при загрязнении их радионуклидами различны. Поэтому они изложены ниже раздельно в соответствующих параграфах настоящей главы.

2.1. Контроль за радиационной обстановкой, обусловленной удалением в водоемы сточных вод, содержащих радиоактивные вещества

Полная программа контроля за водоемами предусматривает наблюдение за источниками загрязнения, за содержанием радиоактивных веществ в воде водоемов, в донных отложениях и тканях гидробионтов. При условиях, способствующих миграции радиоактивных веществ из водоема на прибрежную территорию, кроме того, предусматривается проведение наблюдений за уровнями загрязнения сельскохозяйственных растений, выращенных на затопляемой в паводок или орошаемой территории, некоторых пищевых продуктов местного производства, а также за уровнями γ-фона на местности.

Указанный объем контроля необходим при соответствующих санитарных показаниях, определяющих вероятность существенного загрязнения водоема радиоактивными веществами, например, при систематическом спуске в водоем сточных вод, количество которых достаточно велико по сравнению с дебитом реки, а содержание в них радиоактивных изотопов граничит со средней допустимой концентрацией. В другом случае показанием может служить одномоментное ин-

тенсивное загрязнение бассейна питания водоема радиоактивными аэрозолями, например, вследствие аварийных ситуаций. При отсутствии подобных показаний объем контроля может быть соответственно ограничен.

Контроль за поступлением радиоактивных веществ в водоем включает:

— предварительное ознакомление с вероятными источниками возникновения сточных вод, содержащих радиоактивные вещества, их характеристикой и условиями удаления, и осуществляется изучением соответствующей документации (проектные материалы, отчеты, оперативные документы);

— санитарное обследование данного учреждения или предприятия (его осмотр, ознакомление с процессами образования сточных вод, содержащих радионуклиды, системой их обезвреживания и удаления);

— определение радионуклидного и химического состава сточных вод, спускаемых в водоем, их количества и режима удаления, при помощи отбора и последующего исследования проб, а также проведение соответствующих гидрометрических измерений.

Отбор проб производят у места выпуска сточных вод в водоем. В зависимости от стоящих задач пробы отбирают одномоментные (разовые или серийные) или средние. Например, для определения режима поступления в водоем радионуклидов отбирают серию одномоментных проб, одновременно измеряя расход сточных вод. Средние пробы дают представление о всей сумме загрязнений, поступающих в водоем за определенный период (одну—две смены, сутки).

При постоянном нуклидном составе сточных вод, содержащих β- и γ-излучатели, наиболее эффективен непрерывный контроль при помощи автоматических приборов.

На первом этапе контроля целесообразно провести ряд исследований для установления количественной и качественной характеристики сточных вод. Например, в течение 3 сут с учетом особенностей и времени работы учреждений, являющихся источником сточных вод, содержащих радионуклиды, следует отобрать среднесуточные (или среднесменные) пробы и провести: а) возможно полный нуклидный анализ; б) полный санитарно-химический анализ; в) определение расходов сточных вод в динамике по часам суток.

В дальнейшем, используя полученные данные, надлежит отбирать в определенное время дня одномоментные пробы

и контролировать в них содержание радионуклидов, дающих основной вклад в дозу и суммарную активность.

Для отбора проб сточных вод используют полиэтиленовые чисто вымытые сосуды с полиэтиленовыми пробками или стеклянные бутыли с притертыми (или резиновыми) пробками. Перед наполнением их необходимо трижды ополоснуть *отбираемой водой.*

Отбор средних проб производят выемкой в течение установленного времени через каждые 20—30 мин одинаковых по объему проб (например, 0,2 л); затем сливают их в одну бутыль соответствующей емкости. Во избежание сорбции радиоактивных нуклидов на стенках бутыли пробу надо подкислить путем прибавления 4 мл концентрированной азотной кислоты на каждый литр воды. Причем, подкисление следует производить после разделения пробы на части, предназначенные для проведения санитарно-химического анализа или для определения в сточных водах растворенных и взвешенных фракций радиоактивных веществ.

Объем пробы зависит от ожидаемого уровня активности *нуклидов и от чувствительности используемой измерительной* аппаратуры. Частота отбора проб — от удельной активности сточных вод и постоянства их нуклидного состава, условий удаления и характера использования водоема, принимающего указанные стоки. Так, например, в тех случаях, когда содержание радиоактивных нуклидов близко к среднегодовым допустимым концентрациям и сточные воды удаляют в водоем, используемый для хозяйственно-бытовых, сельскохозяйственных целей и рыболовства, пробы надлежит отбирать контролирующей службой данного учреждения ежедневно, санэпидстанцией (СЭС) — эпизодически. В других случаях с учетом конкретных условий частота отбора проб может быть иной.

*На сосуде с пробой указывают номер, место и дату от*бора. В паспорте пробы отмечают номер пробы и ее название (сточная вода, из какого учреждения), дату и время отбора, вид пробы (разовая, среднесменная, среднесуточная и т. п.), место отбора, объем пробы, предварительную обработку (*фильтрованная, натуральная*).

Контроль за водоемами, принимающими сточные воды, включает:

— предварительное ознакомление по имеющимся материалам с гидрологической и гидрохимической характеристиками данного водоема, характером его использования на

разных участках, с санитарным состоянием прибрежных населенных пунктов;

— санитарно-топографическое обследование водоема и прибрежной территории с одновременными дозиметрическими замерами поверхности берегов, а также отбором проб воды и других объектов для химических и радиохимических исследований. В зависимости от полноты имеющихся материалов может возникнуть необходимость в проведении дополнительных исследований, гидрометрических замеров и т. д.

Необходимо систематически собирать и накапливать факты, характеризующие состояние контролируемых водоемов, так как без этого невозможна динамическая характеристика, которая при санитарной оценке водоемов может играть решающую роль.

Ориентировочные данные о степени загрязнения водоемов долгоживущими γ-излучателями могут быть получены дозиметрическими замерами полосы берега по урезу воды и участков пойменной части долины, затопляемой в половодье. В случае присутствия в воде γ-излучателей распределение загрязненных струй по сечению реки можно установить посредством погруженных датчиков или измерения γ-фона над поверхностью воды. Указанный прием следует применять только при наличии глубин, обеспечивающих экранирование слоем воды от излучений, кумулированных на дне.

Пробы воды, отбираемые для анализа, должны быть представительными, т. е. отражать условия в месте их выемки.

При контроле за рекой, подвергающейся локальным загрязнениям радиоактивными веществами, места отбора проб воды и других объектов устанавливают с учетом расположения источников загрязнения, гидрологических особенностей реки (дебит, скорость течения, струйность) и характера ее использования по следующей схеме: а) выше места поступления в нее сточных вод и других загрязняющих агентов (контрольный пункт); б) непосредственно ниже места их поступления; в) в ряде нижележащих пунктов с постепенным удалением от источников загрязнения.

При ширине реки менее 100 м пробы отбирают на расстоянии 1—2 м от каждого берега и посередине. На более широких реках отбор проб производят также на течении у берегов и примерно через каждые 100 м по ширине реки. Рекомендуется избегать отбора проб застойной воды перед плотинами в подпорах, глухих рукавах и т. д.

Если глубина реки не превышает 3 м, пробы отбирают только поверхностные, т. е. на глубине 0,3—0,5 м. На более глубоких реках, особенно при выраженной неравномерности струй, обусловленной большой разностью температуры или различной степенью засоленности, выемку проб производят на разных глубинах с интервалами не менее 2 м по вертикали.

При «береговом» выпуске сточных вод и медленном смешении загрязненных струй со всей массой воды в реках пробы, отобранные по створам, в пределах которых наблюдаются различные уровни загрязнения, объединению не подлежат и анализируют каждую отдельно.

В случае ограниченных возможностей лаборатории основное внимание уделяют контролю за нижележащими участками реки вдоль того берега, где вероятность загрязнения максимальна.

При «рассеянном» выпуске сточных вод на стержне реки (что обеспечивает эффективное смешение) для уменьшения числа анализов допускается усреднение (объединение) проб воды, отобранных по каждому створу.

Если задачи контроля ограничены наблюдением за чистотой водоема на участке, используемом только для водоснабжения (хозяйственно-питьевого, сельскохозяйственного и т. д.), отбор воды производят в местах наиболее сильного течения у пункта водозабора.

Во всех случаях надо иметь легкий доступ к месту взятия пробы в течение всего года.

Места отбора проб из слабопроточных и непроточных водоемов (озера, большие пруды) в еще большей степени зависят от местных условий. Ориентировочно можно рекомендовать следующую схему:

— у устья реки или ручья, питающего озеро (наиболее чистый участок);

— в районе места спуска сточных вод (участок максимального загрязнения);

— в ряде пунктов, расположенных по нескольким радиально расходящимся створам, с постепенным удалением от источника загрязнения;

— у истока реки или ручья, вытекающего из озера, где можно ожидать наличия «усредненных» показателей загрязнения.

Глубина, с которой производят выемку проб, та же, что и для рек. Выбор пунктов отбора проб морской воды опре-

деляют в зависимости от места спуска сточных вод, содержащих радинуклиды, направления течений, районов промыслового лова рыбы и других морепродуктов, а также от расположения прибрежных курортов и зон отдыха.

Частоту отбора проб определяют в основном целью анализа, сезоном года, гидрометеорологическими условиями. Отбор проб производят не менее четырех раз в год: в период зимней межени (наименьший уровень воды в реке), весной в паводок, в период летней межени, осенью перед ледоставом.

Показателями для дополнительного отбора проб могут быть:

— непланируемые поступления в водоем жидких радиоактивных отходов или продуктов аварий (аэрозольных, жидких и др.);

— возникновение новых пунктов водопотребления в зоне распространения радиоактивных веществ (пионерские лагеря, молочные фермы, использование речной воды для ирригации и т. д.).

Отбор проб следует производить на участках водоема, свободных от водной растительности и других предметов, прикосновение к которым может привести к взмучиванию воды.

В зависимости от конкретных условий отбор пробы производят непосредственно рукой или при помощи батометров и других приспособлений. Во всех случаях возможность загрязнения пробы в процессе ее выемки должна быть исключена. После разделения пробы на части, предназначенные для определения в них растворенных и взвешенных фракций радиоактивных веществ, ее надлежит подкислить прибавлением 3—4 мл концентрированной азотной кислоты на каждый литр воды.

Объем пробы определяют в зависимости от ожидаемого содержания в воде радиоактивных изотопов, целей контроля, требуемой точности определения, эффективности аналитических методов и измерительных приборов. Для большинства целей ориентировочный объем пробы составляет 5 л.

Маркировку каждой пробы ограничивают указанием номера пробы, места и даты ее отбора. В паспорте отмечают номер пробы, дату и время отбора, название водоема и место выемки (номер створа, расстояние от берега, глубина) объем пробы, фамилию лица, отбиравшего пробы.

В некоторых случаях для решения задач, связанных с контролем за водоемами, необходимо располагать информацией о содержании радиоактивных нуклидов в донных отложениях, тканях гидробионтов и т. д. Указанная информация может быть получена отбором и исследованием соответствующих проб.

Места отбора проб донных отложений устанавливают в зависимости от задач исследования. Для текущего контроля используют обычно поверхностный слой отложений. Отбор проб их на мелководье производят путем осторожного снятия широкогорлым сосудом. На более глубоких местах — при помощи ковшевого дночерпателя, применяемого в гидробиологии, или сачком. Размер пробы определяют задачами исследования.

При необходимости установить распределение радиоактивных нуклидов в толще донных отложений используют стратометр со сменными трубками, в которых отобранные колонки грунта с ненарушенной структурой доставляют в лабораторию. Выемку проб донных отложений следует производить, как правило, один раз в год. Маркировку производят примерно так же, как и проб воды.

При использовании для анализа проб водных растений и водорослей предпочтение необходимо отдавать прикрепленным ко дну погруженным формам, имеющим относительно большую поверхность и тонкую структуру (нитчатые водоросли, элодея. и т. п.). Место отбора проб определяют в зависимости от задач исследования.

Пробы водных растений непосредственно после их выемки тщательно прополаскивают для освобождения от ила, удаляют избыток воды при помощи фильтровальной бумаги и взвешивают. Масса пробы должна быть не менее 1 кг. В случае длительной транспортировки пробы подсушивают до воздушносухого состояния. Их упаковывают в пластикатовые мешки, куда помещают этикетку с номером. В паспорте отмечают номер пробы, дату и место ее отбора, название растения и массу пробы после освобождения поверхности растений от воды.

Для отбора проб планктона применяют планктонные сетки, изготовленные из шелкового газа (№ 15 и 77). В отличие от гидробиологических исследований, где обычно используют метод количественного учета планктона, для определения удельной радиоактивности планктона необходимо иметь возможно большее его количество (несколько десятков грам-

мов), независимо от объема воды, в которой он обитает. Это достигают путем буксировки планктонной сетки за лодкой, делающей несколько рейсов по водоему. Пробы планктона помещают в полиэтиленовый сосуд или склянку и фиксируют в 4—5% растворе формалина.

Тот же прием используют для консервации проб моллюсков и раков. Количество экземпляров в каждой пробе должно быть достаточно большим (десятки), для получения усредненных данных по содержанию радиоактивных нуклидов в основных тканях указанных животных из каждого участка водоема.

Серьезное значение для гигиенической оценки радиационной обстановки, сложившейся в результате загрязнения водоема, представляют данные о содержании радиоактивных нуклидов в тканях рыб, особенно в районах промыслового рыболовства.

Учитывая, что естественная миграция пресноводной рыбы обычно происходит в ограниченных пределах (30—40 км), образцы ее желательно иметь из разных участков. Оптимальным вариантом следует считать возможность получения проб рыбы из района, находящегося, примерно, на 15—20 км выше места выпуска сточных вод, из района вблизи источника загрязнения, а также из соответствующих нижележащих участков реки. Каждая проба должна содержать не менее десятка экземпляров рыбы (общая масса пробы 2—3 кг). Частота отбора проб зависит от задач исследования, состава нуклидов и т. д. В целях текущего контроля желательно проводить исследования посезонно, но не реже двух раз в год.

Консервацию пробы обеспечивают завертыванием ее в несколько слоев марли, обильно смоченной 4—5% раствором формалина, и тщательной упаковкой в пластикатовый мешок. Крупным экземплярам рыбы, кроме того, следует в брюшную полость и голову инъецировать, примерно, 50 мл 5% раствора формалина. Маркировку проб производят указанным выше способом.

Контроль за радиационной обстановкой на прибрежной территории включает санитарно-топографическое обследование с одновременным измерением уровней γ-излучений, отбором проб почвы, травы, овощей с затопляемых или орошаемых участков, а также отбор проб молока и мяса от сельскохозяйственных животных, потребляющих загрязненную воду и корм.

В процессе санитарного обследования населенных пунктов надлежит собрать информацию о характере использования обследуемого водоема, об особенностях питания и водоснабжения местного населения. В частности, уточнить сведения о структуре питания, количестве и частоте потребления рыбы, использовании воды из данного водоема для питьевых целей и т. д.

Дозиметрические измерения производят с помощью переносных приборов, позволяющих замерять низкие уровни излучений. Измерения следует проводить в ряде пунктов, начиная с уреза воды по всей ширине поймы или орошаемого участка, через определенные интервалы на 1 м от поверхности земли. Кроме того, целесообразно измерять уровни γ-излучений на территории прибрежных населенных пунктов (улицы, огороды, животноводческие фермы) и в жилищах. Все результаты фиксируют в журнале. При наличии показаний γ-съемку следует повторять через определенные промежутки времени, но не реже одного раза в год.

Пробы почвы и луговых (кормовых) растений отбирают один раз в год. Места отбора устанавливают при санитарном обследовании, исходя из поставленных задач, с учетом затопляемости местности паводками, типа почв, характера их использования. Выемку проб почвы и растений производят в нескольких пунктах, причем в каждом из них пробу составляют из трех образцов, отобранных по углам треугольника со стороной 50 м. Для исследования отбирают поверхностный слой почвы размером 15×15 см на глубину 5 см. В пределах границ указанного треугольника отбирают пробу травы массой ~ 2 кг.

Пробы овощей и корнеплодов отбирают один раз в год непосредственно перед уборкой урожая в огородах. Число проб устанавливают на месте в зависимости от ассортимента выращиваемых культур и их значимости в рационе, типа огородных почв и вероятной их загрязненности радиоактивными нуклидами. Масса пробы должна быть ~ 3 кг.

Каждую пробу почвы, травы, овощей упаковывают в пластикатовые мешки, взвешивают и маркируют.

Пробы молока следует отбирать посезонно на молочных фермах в каждом населенном пункте, где производят водопой молочного скота из загрязненного водоема или используют загрязненный корм. Число и место отбора проб определяют местными условиями. Пробы следует отбирать усредненные от нескольких десятков животных. Объем каждой

пробы должен быть не менее 3 л. Упаковка аналогична упаковке проб воды. В случае длительной транспортировки пробы консервируют добавлением в них 2—3 мл формалина на каждый литр молока.

В тех населенных пунктах, где водоем используют для разведения водоплавающей птицы, необходимо ежегодно в летний период отбирать для исследования по несколько экземпляров птицы. При длительной транспортировке тушки забитой птицы перед упаковкой в полиэтиленовые мешки консервируют инъекцией 100 мл 5% раствора формалина в брюшную полость и в голову.

Пробы мяса сельскохозяйственных животных надлежит отбирать в период забоя (обычно поздней осенью) в тех же населенных пунктах. Для исследования используют мышечную ткань и отчасти — костную. Масса пробы ~ 3 кг.

Консервирование и упаковка проб мяса аналогичны указанным для рыбы.

Контроль за содержанием радиоактивных нуклидов в воде водопроводов, питающихся из открытых водоемов, проводят только при наличии санитарных показаний, а именно:

— при пуске в эксплуатацию водопровода для установления количества радиоактивных нуклидов естественного происхождения;

— в случае присутствия в воде водоема радиоактивных веществ искусственного происхождения.

Число пунктов контроля и частоту отбора проб устанавливают в зависимости от содержания в воде искусственных радиоактивных нуклидов и постоянства их концентраций. При стабильных уровнях содержания указанных нуклидов и концентрациях в сотни и десятки раз меньших допустимых (что, например, наблюдалось в 60-х гг. за счет глобальных выпадений), место отбора пробы можно ограничить краном лаборатории и исследования проводить с целью наблюдений за динамикой уровней загрязнения не чаще одного раза в квартал. При увеличении концентраций, особенно, если они приближаются к допустимому уровню, следует выяснить причины и установить ежедневный контроль на станции водоочистки за «сырой» и очищенной водой. Контролировать воду в сети из крана лаборатории необходимо не реже одного раза в неделю, а при более высоких концентрациях радионуклидов — ежедневно. Одновременно должны быть приняты соответствующие профилактические меры.

Пробу из водопроводного крана следует отбирать после предварительного спуска воды в течение 10 мин. Объем пробы зависит от концентрации радиоактивных нуклидов.

2.2. Контроль за подземными источниками хозяйственно-питьевого водоснабжения

Загрязнение подземных вод радиоактивными веществами может быть обусловлено различными причинами: утечками растворов или сточных вод из подземных коммуникаций учреждений, использующих радиоактивные вещества; из могильников радиоактивных отходов при нарушении требований санитарного законодательства, регламентирующих их устройство и эксплуатацию, и т. д.

Защищенность подземных вод от проникновения в них радиоактивных загрязнений во многом определяют местные гидрогеологические условия, которые должны быть детально изучены еще на стадии проектирования. В зависимости от санитарной ситуации и гидрогеологических условий в данном пункте при устройстве могильников для радиоактивных отходов необходимо предусматривать устройство наблюдательных скважин для контроля за чистотой подземных вод в районе расположения потенциальных источников загрязнения.

Наблюдательные скважины, количество которых должно быть минимальным, следует располагать возможно ближе к сооружениям, из которых утечка радиоактивных растворов более вероятна. Скважины необходимо бурить ниже этих сооружений по направлению движения подземных вод и вскрывать ими весь водоносный горизонт при небольшой мощности (менее 10 м) или только верхнюю его часть на глубину 5—10 м от наинизшего уровня грунтовых вод, если этот горизонт имеет большую мощность.

До уровня грунтовых вод скважину закрепляют глухой колонной обсадных труб, а далее фильтром или оставляют открытой в зависимости от устойчивости водоносных пород.

Конструкция фильтров может быть различной, но во всех случаях она должна обеспечивать долговечность рабочего состояния скважины. Оголовок скважины должен закрываться надежной крышкой и находиться на 0,5—1 м выше поверхности земли или пола помещения. В окружности устья скважины следует устраивать глиняный замок или бе-

тонную подушку на глубину 0,5—1 м ниже поверхности земли. Рабочий диаметр скважины должен допускать возможность прохождения пробоотборника и измерительных приборов, но желательно, чтобы он был не меньше 75 мм.

Контролирующей организации необходимо располагать материалами, характеризующими геологический разрез в районе расположения наблюдательных скважин и их конструкцию.

Контроль за чистотой подземных вод осуществляют при помощи анализов проб воды, взятых из наблюдательных скважин, а при наличии γ-излучающих изотопов — проведением замеров γ-излучения непосредственно в стволах этих скважин.

Пробы воды из наблюдательных скважин следует отбирать в разные сезоны года, но не реже четырех раз в год. Перед взятием пробы замеряют уровень воды в скважине, а затем из нее извлекают на выброс 2—3 объема воды, находящейся в ее стволе. После откачки пробу воды отбирают специальным пробоотборником (стаканом из нержавеющей стали, желательно отдельным для каждой скважины). Объем пробы должен обеспечить проведение радиометрических измерений, радиохимического и химического анализов воды.

Замеры γ-излучения в стволах скважины могут проводиться периодически или постоянно. В последнем случае целесообразно показание измерительных приборов вывести на центральный пульт наблюдений. Перед началом эксплуатации сооружений в стволах всех наблюдательных скважин следует определить γ-фон.

При обнаружении радиоактивных изотопов в наблюдательных скважинах, свидетельствующих о признаках загрязнения подземных вод, необходимо оконтурить участок загрязнения и провести срочные мероприятия по обнаружению и устранению его причин. Наряду с этим в зависимости от интенсивности, характера и санитарной значимости загрязнения следует расширить контроль путем устройства дополнительных наблюдательных скважин.

Результаты указанных выше наблюдений надлежит регистрировать в специальном журнале.

Контроль за водой из подземных источников водоснабжения и соответствующих водопроводов производят только при подозрении на загрязнение радиоактивными веществами подземных вод, питающих данный водозабор. Подземные воды, особенно артезианские, надежно защищены от поступ-

ления в них радиоактивных веществ с поверхности земли. Поэтому загрязнение их указанными веществами может происходить лишь в исключительных случаях, преимущественно из-за нарушения санитарного законодательства, регламентирующего условия удаления и захоронения радиоактивных отходов.

Вода шахтных колодцев более подвержена возможности случайных загрязнений радиоактивными веществами, что зависит главным образом от степени благоустройства колодцев и качества эксплуатации. Однако уровни подобных загрязнений, обусловленные затеканием в колодец воды с окружающей территории, использованием загрязненных ведер и т. п., не могут быть велики.

Поэтому контроль за содержанием радиоактивных изотопов в воде буровых скважин и шахтных колодцев, а также питающихся из них водопроводов осуществляют только при подозрении на загрязнение радиоактивными веществами подземных вод, питающих данный водозабор.

Перед началом эксплуатации буровых скважин определяют содержание в воде радиоактивных веществ естественного происхождения (уран, радий, радон).

Из новых буровых скважин пробы воды надлежит отбирать непосредственно после откачки, продолжающейся не менее 20 мин. При контроле за постоянно эксплуатируемой скважиной пробы отбирают из крана в устье скважины или из ближайшего к ней крана (насосная станция).

В случае обнаружения радиоактивных нуклидов искусственного происхождения в воде водопровода необходимо исключить вероятность их поступления непосредственно из грунта в водопроводную сеть, например, из-за неудовлетворительного технического состояния последней. Для этого надлежит отобрать пробы воды для радиохимического и санитарно-химического анализа параллельно в нескольких пунктах водопроводной сети и непосредственно поступающей из каждой скважины (на водонасосной станции).

Из шахтных колодцев пробы воды отбирают, используя местные водоподъемные устройства, или при помощи батометра.

Частоту выемки проб из буровых скважин, шахтных колодцев и базирующихся на них водопроводов определяют в каждом отдельном случае, исходя из сложившейся санитарной обстановки.

Объем проб, устанавливаемый в зависимости от ожидаемой концентрации нуклидов и желаемой точности результатов, ориентировочно должен быть не менее 5 л.

2.3. Контроль за радиационной обстановкой, обусловленной загрязнением атмосферного воздуха радиоактивными веществами

Полный объем контроля за радиационной обстановкой, обусловленной выбросами в атмосферу радиоактивных веществ, включает наблюдение за выбросами, за содержанием радиоактивных веществ в атмосферном воздухе, в выпадениях, снеге, растительности, некоторых пищевых продуктах местного производства, а также за уровнями γ-излучения на местности. В случае необходимости в программу контроля должно быть включено определение дозы излучения, получаемой населением данной местности, а также коллективных доз.

Объем контроля определяют в каждом отдельном случае в зависимости от количества радиоактивных веществ, удаляемых в атмосферный воздух, их нуклидного состава, характера удаления и местных условий.

Контроль за поступлением радиоактивных веществ в атмосферу включает:

— предварительное ознакомление с характером работы учреждения для выявления основных источников образования газо-аэрозольных отходов, ознакомление с системой их обезвреживания и удаления;

— определение радионуклидного и химического состава газо-аэрозольных отходов, подлежащих удалению в атмосферный воздух, их количества и режима удаления.

Это осуществляют отбором проб воздуха в вентиляционной трубе, последующим исследованием их и проведением соответствующих замеров скорости и объема воздуха, удаляемого в атмосферу. Частота отбора и объем пробы зависят от цикличности технологического процесса и концентрации радиоактивных веществ в удаляемом воздухе. Во всех случаях результаты исследования проб и проводимых замеров должны отражать режим поступления и валовое количество радиоактивных веществ, удаляемых в атмосферный воздух. радиоактивных веществ в удаляемом воздухе. Во всех случае, если они включают в себя α-, β- и γ-излучатели, целе-

сообразно проводить непрерывный контроль при помощи автоматических приборов. Проведение непрерывного контроля за выбросами до и после очистных сооружений позволит оценить эффективность последних.

На первом этапе работы следует произвести возможно полный (радиохимический, γ-спектрометрический и химический) анализ выбросов для выявления содержащихся в них критических нуклидов и токсических веществ. В дальнейшем необходимо определять главным образом количество указанных нуклидов и суммарную активность.

Для определения степени загрязнения атмосферного воздуха радиоактивными аэрозолями используют аспирационный метод отбора проб, позволяющий получить данные о концентрации их в единице объема воздуха (в Ки/л). Для этого применяют *аспирационные установки*, состоящие из электровентилятора с электродвигателем; фильтродержателя; воздухоотвода, предназначенного для отвода отфильтрованного воздуха; опоры для мотора и воздухоотвода; устройства для определения расхода воздуха.

В качестве фильтрующей ткани используют тонковолокнистый фильтр Петрянова.

Характеристики наиболее часто применяемых электровентиляторов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики электровентиляторов

Рабочая характеристика	Тип электровентилятора				
	ЭВ-54/25-1	ЭВ-54/23-1	191ЦС-38	121ЦС-34	ВЦП-3
Производительность, м³/ч	2000	250	1900	1250	1500
Максимальный перепад давления, Н мм вод. ст.	450	450	475	335	180
Потребляемая мощность, кВт	4,5	0,7	0,6	2,2	1,7
Расчетная площадь фильтров, м²	0,25	0,03	0,224	0,14	0,7
Рекомендуемый размер фильтра, мм	670×520	—	670×520	670×390	—

Выбор типа электровентилятора определяется необходимостью собрать на фильтре такое количество радиоактивных веществ, которое можно было бы проанализировать с доста-

точной точностью. Кроме того, принимают во внимание допустимую мощность электрической сети и максимально допустимый размер фильтра.

Для получения достоверных данных измерения и приемлемого времени измерения необходимо иметь активность пробы, превышающую фон не менее, чем в два раза. Если измерения проводят на счетчике, имеющем фон порядка 20 имп./мин, желательно иметь активность пробы не менее 40 имп./мин. Для этой цели объем (в л) прокачанного воздуха при концентрации аэрозолей (в Ки/л) должен составлять: 10^{-11} — 20, 10^{-12} — $2 \cdot 10^2$, 10^{-13} — $2 \cdot 10^3$, 10^{-14} — $2 \cdot 10^4$, 10^{-15} — $2 \cdot 10^5$, 10^{-16} — $2 \cdot 10^6$, 10^{-17} — $2 \cdot 10^7$ соответственно.

Размеры площади фильтра определяют расчетным путем по формуле

$$S = \frac{QK}{H},$$

где S — площадь фильтра, м²; Q — объем просасываемого воздуха, м³/с; K — коэффициент сопротивления фильтра, мм вод. ст., м/с; H — перепад давления, мм вод. ст.; по паспортным данным просасывание воздуха через фильтры ФПП-15 и ФПА-15 со скоростью 1 см/с составляет 1,5—2,0 мм вод. ст.

Например, для фильтра ФПП-15 и электровентилятора 10ЦС-48

$$S = \frac{0{,}53 \cdot 200}{475} = 0{,}224 \text{ м}^2.$$

Фильтрующую ткань ФПП и ФПА выпускают в виде стандартных листов размером 1550×670 мм. Поэтому следует выбирать такие размеры фильтров, чтобы листы можно было использовать без остатка.

Для определения количества воздуха, просасываемого через фильтр, применяют анемометры, газовые часы, трубку Пито или специальную измерительную насадку, разработанную в Институте геофизики АН СССР, которая состоит из кожуха и измерительного сопла и позволяет измерять расход воздуха с точностью 1—5%.

Аспирационные установки следует размещать на ровных открытых площадках, в местах с наименьшей естественной запыленностью, вдали от аэродромов, шоссейных дорог, на расстоянии не менее 50 м от одноэтажных строений и не ме-

нее 300 м от многоэтажных зданий с учетом возможности электропитания.

Периодичность и длительность отбора проб воздуха определяют особенностями источника радиоактивных выбросов, степенью загрязнения воздуха, производительностью аспирационной установки и т. д. Количество пунктов наблюдения зависит от дальности распространения выбросов в атмосферу, характера использования территории в районе распространения выбросов (наличия населенных пунктов, сельскохозяйственных угодий и т. п.), а также метеорологических, географических условий (розы ветров, рельефа местности) и др.

Во всех случаях необходима организация контрольного пункта наблюдения.

Контроль за распространением и плотностью локальных выпадений, обусловленных выбросами, в зависимости от задач и местных условий производят следующими седиментационными методами:

— сбор оседающих аэрозолей и атмосферных осадков в открытые сосуды;

— исследование снежного покрова;

— исследование наземной растительности.

Пункты наблюдения следует устанавливать по четырем основным румбам (С, В, Ю, З) от источника выброса на различных расстояниях от него. Число пунктов определяют мощностью выбросов и местными условиями. Ориентировочно, в каждом из направлений надлежит предусматривать не менее пяти пунктов. С подветренной стороны от источника загрязнения желательно установить их несколько больше на расстоянии предполагаемой дальности распространения выбросов. *С наветренной стороны, вне зоны распространения* выбросов, следует разместить контрольный пункт.

Для сбора осадков применяют сосуды произвольной формы, желательно металлические кюветы размером 50×50 см с высотой бортиков 10 см. Дно кюветы выстилают фильтровальной бумагой, прижимаемой рамкой кюветы. Сосуды устанавливают на высоте 2—3 м от поверхности земли, желательно на специальных стойках. В отдельных случаях допустимо размещение их на крышках одноэтажных построек и т. п. Продолжительность экспозиции кюветы может быть от 5—10 сут до 1 мес в зависимости от поставленной задачи. Смену кювет производят одновременно в установленные сроки. При отсутствии атмосферных осадков меняют только

фильтровальную бумагу, соблюдая предосторожности, исключающие потерю осевшей пыли. Бумагу складывают приемной стороной внутрь и помещают в эмалированную посуду для транспортировки в лабораторию.

При наличии в кювете дождевой или талой воды ее следует слить в сосуд для доставки в лабораторию. Фильтровальную бумагу, находившуюся в кювете, помещают в другой сосуд. Внутреннюю поверхность кюветы надо протереть чистой фильтровальной бумагой и присоединить ее к бумаге, снятой с кюветы.

В зимний период, когда в кювете собирается снег, его необходимо перенести из кюветы в сосуд лопаткой и осторожно сменить фильтровальную бумагу. Дальнейшие операции производят так же, как указано выше.

Нельзя допускать переполнения кюветы атмосферными осадками. Для этого периодически часть осадков необходимо переносить в другой сосуд, а после окончания срока экспозиции присоединить к основной пробе.

Результаты, характеризующие плотность выпадения радиоактивных веществ из атмосферного воздуха, выражают в мКи/км^2 в сутки, неделю, месяц, год.

Отбор проб снега следует производить, как правило, один раз в год перед началом весеннего снеготаяния. Пробы надлежит отбирать по возможности одновременно во всех пунктах. Последние следует располагать по четырем основным румбам (С, В, Ю, З) от источников загрязнения на расстоянии 250, 500, 750, 1000, 1500 и 2000 м, а если необходимо и дальше. Кроме того, в районе заведомо свободном от загрязнения радиоактивными веществами, содержащимися в выбросах, по той же методике отбирают пробы снега в контрольном пункте.

Для отбора проб следует выбирать относительно ровные площадки с равномерным слоем снега, расположенные в отдалении от проезжих дорог. Во избежание случайных результатов пробы снега надлежит отбирать в каждом пункте только средние. Усреднение достигают объединением пяти образцов, отбираемых в центре и по углам квадрата со стороной 10 м, на всю глубину снежного покрова. При выемке каждого образца нижний слой его тщательно очищают от земли, листьев и других посторонних включений.

Для выемки надлежит использовать пробоотборник желательно в виде металлической трубы высотой 0,75—1 м, диаметром 15—20 см, с острыми краями, позволяющими про-

бивать плотные корки снега. Для того, чтобы при взятии пробы снег не высыпался из пробоотборника, его следует уплотнить круглым диском (подобранным по диаметру трубы), прикрепленным к стержню, длина которого должна превышать размеры пробоотборника. Каждую усредненную пробу снега помещают в отдельную емкость (ведро, полиэтиленовый мешок), маркируют и направляют в лабораторию. На емкости отмечают номер пробы, дату и место отбора.

Контроль за другими объектами внешней среды в зоне распространения выбросов, содержащих радиоактивные вещества, включает санитарное обследование местности с одновременным проведением дозиметрических измерений уровней γ-излучений, отбора проб почвы, травы, сельскохозяйственных культур, выращиваемых в зоне распространения выбросов, а также отбор проб молока и мяса от сельскохозяйственных животных, обитающих в данной зоне. В процессе санитарного обследования необходимо собрать информацию о характере использования территории, примыкающей к источнику загрязнения воздуха радиоактивными веществами, об особенностях питания местного населения. В частности, уточнить сведения о структуре питания, количестве и частоте потребления продуктов местного производства, в том числе молока.

Контроль за γ-излучением на местности целесообразно организовать в тех же пунктах, где производят отбор проб атмосферных осадков, почвы, травы. Измерения следует производить на высоте 1 м от поверхности земли переносными приборами, позволяющими замерять низкие уровни излучения. Частоту проведения замеров определяют задачами контроля. При стабильном составе и количестве выбросов их следует производить посезонно. *При меняющихся* составе и режиме удаления выбросов замеры надлежит производить соответственно чаще, учитывая преимущественно наблюдения в местах постоянного пребывания населения.

Пробы почвы и луговых (кормовых) растений отбирают один раз в год в местах постоянных пунктов наблюдения и на выпасах (методику отбора см. на с. 28). В том случае, когда содержащиеся в выбросах критические радионуклиды короткоживущие (например, ^{131}I), отбор проб травы на выпасах производят в течение всего вегетационного периода систематически, но не реже двух раз в месяц, одновременно с отбором проб молока.

Пробы овощей и корнеплодов, а при необходимости и зерновых культур отбирают один раз в год во время уборки урожая непосредственно в местах их выращивания. Число проб устанавливают на месте в зависимости от характера культур и вклада, который они дают в рацион местного населения. Масса пробы каждого вида овощей должна составлять ~ 3 кг. Каждую пробу травы, овощей упаковывают в пластикатовые мешки, взвешивают, маркируют и отправляют в лабораторию.

Пробы молока следует, как правило, отбирать на молочных фермах, сливных пунктах или молокозаводах. Объем каждой пробы должен составлять не менее 3 л.

Пробы мяса отбирают при забое только местных сельскохозяйственных животных из населенных пунктов, находящихся в зоне потенциального распространения выбросов, содержащих радиоактивные вещества, т. е. тех же, в которых производят отбор проб молока и овощей. Отбор желательно производить в каждом сезоне. Масса пробы должна составлять не менее 3 кг.

Контроль за изодозным распределением гамма-излучения на местности в районе расположения источников загрязнения атмосферного воздуха инертными радиоактивными газами производят дозиметрами интегрирующего типа. Для этого необходимо организовать сеть стационарных контрольных пунктов. Схема размещения пунктов и их число зависят от мощности источников загрязнений, их определяют для каждого конкретного случая.

Дозиметры следует располагать на специальных подставках на высоте около 1 м от поверхности земли. В качестве подставок целесообразно использовать железобетонные столбы сечением 150×150 мм. Дозиметры необходимо надежно укрепить на столбах на расстоянии 30—40 мм от плоскости верхнего основания и разместить в пунктах сбора радиоактивных осадков. При ограниченном количестве дозиметров их следует размещать на расстоянии, начиная со 100—200 м от основания трубы, до 10 км по восьми румбам. В каждом направлении должно быть установлено не менее пяти пунктов. Необходимо также организовать пункты наблюдения во всех поселках, входящих в зону радиусом до 20 км.

В густо населенных местностях, например жилых массивах, прилегающих к АЭС, контрольные пункты устанавливают по периметру и в центральной части его. В городах районного масштаба, расположенных на расстоянии до 50 км от

источника загрязнения, следует установить дозиметры не менее, чем в трех контрольных пунктах.

Экспозицию дозиметров при нормальном режиме работы предприятия принимают равной одному году.

В случае возникновения аварийных ситуаций, сопровождающихся значительным выбросом в атмосферу радиоактивных продуктов, необходимо организовать немедленный сбор дозиметров и снять их показания.

2.4. Контроль за радиационной обстановкой, обусловленной тропосферными и стратосферными выпадениями

Организация контроля в период тропосферных и стратосферных выпадений направлена на получение информации для оценки радиационной обстановки.

Для осуществления этой задачи в качестве контрольных следует выбирать для постоянного наблюдения населенные пункты (район, город, поселок), типичные для данной местности. При этом учитывают географическое положение пунктов, природно-климатические условия (наиболее типичный характер почв, количество выпадающих атмосферных осадков, рельеф и растительность), основное направление сельского хозяйства, плотность населения.

Все пробы должны быть достаточно представительными, что во многом зависит от правильности их отбора, степени усреднения и характера их первичной обработки.

Порядок и частота отбора проб, их количество, объем, ассортимент зависят от периода радиоактивных выпадений, тропосферных и стратосферных. Различие между направленностью контроля в эти периоды обусловливается различием в биологической значимости радиоактивных изотопов.

Период тропосферных выпадений охватывает 3—4 мес после проведения ядерных взрывов. Основными радиационно-гигиеническими задачами в этот период является определение мощности дозы γ-излучения на местности от выпадающих радиоактивных осадков, концентрации радионуклидов в атмосферном воздухе, концентрации ^{131}I и ^{89}Sr в свежем молоке (и в талых водах в период весеннего снеготаяния).

Измерение γ-радиации, производимое на местах, позволяет определить дозы при внешнем облучении человека и наиболее оперативно установить степень радиоактивного за-

грязнения внешней среды. При этом следует иметь в виду, что для свежих продуктов деления, средняя энергия γ-излучения которых составляет приблизительно 0,7 МэВ, мощность дозы на высоте 1 м от земли, равная 10 мкР/ч, соответствует равномерному загрязнению поверхности земли с плотностью 1 Ки/км^2.

Цель отбора аспирационных проб — определение концентрации радиоактивных изотопов в атмосферном воздухе.

Фильтровентиляционную установку следует помещать на ровных открытых площадках в местах с пониженной запыленностью воздуха. При размещении установок необходимо учитывать розу ветров, ориентируя воздуховод в сторону, противоположную преобладающему направлению ветров.

Съем фильтров следует производить ежедневно, причем объем прокачанного за день воздуха должен быть достаточен для определения в нем искусственных радионуклидов.

В период тропосферных выпадений преобладающую роль в формировании доз внутреннего облучения играют короткоживущие нуклиды, ^{131}I и ^{89}Sr, осаждающиеся на поверхности растений и переходящие в пищевые продукты. Вероятность миграции их из почвы практически отсутствует, поскольку период их полураспада мал по сравнению с вегетационным периодом большинства сельскохозяйственных растений. В этот период основное внимание следует уделять анализу молока, переход нуклидов ^{131}I в которое происходит примерно через сутки после загрязнения пастбищ и пищевой зелени. Анализ молока тем более важен, так как основной его потребитель — дети.

Частота отбора проб молока и объем исследований в значительной степени определяются сезонами года, когда происходят выпадения. В весенне-летний период, когда молочный скот находится на пастбищном содержании, частота отбора должна обеспечить динамический контроль за содержанием ^{131}I и ^{89}Sr. В районах, где обнаружено в молоке присутствие этих нуклидов, отбор проб следует производить один раз в неделю в первые 2 мес после начала тропосферных выпадений, затем один раз в 2 нед до полного исчезновения ^{131}I и в дальнейшем один раз в месяц до исчезновения в пробах ^{89}Sr. Объем и порядок отбора проб аналогичен описанному для периода стратосферных выпадений (см. ниже, с. 42).

Во время тропосферных выпадений наряду с анализом молока не исключается также и исследование загрязнения

сти пищевой зелени, дающей заметный вклад в суточное поступление ^{131}I и ^{89}Sr. В осенний сезон или в период снеготаяния, т. е. при стойловом содержании скота, ^{131}I и ^{89}Sr могут в основном поступать в молоко водным путем (если для водопоя используют воду открытых водоемов), однако концентрации нуклидов в молоке в этом случае будут существенно ниже, чем при пастбищном содержании.

Во время снеготаяния важный источник загрязнения — талые воды из открытых водоемов, если их используют в качестве источников питьевого водоснабжения и водопоя.

В период стратосферных выпадений в задачи радиологических подразделений СЭС по проведению контроля за радиационной обстановкой входят:

— определение уровней внешнего γ-облучения человека;

— систематический контроль за уровнями загрязнения основных пищевых продуктов радиоактивными нуклидами ^{90}Sr, ^{137}Cs, поступлением и содержанием их в организме людей.

Измерение мощности дозы от поверхности земли производят ежедневно в месте расположения СЭС.

Контроль за содержанием радиоактивных нуклидов в пищевых продуктах. Ассортимент продуктов, подлежащих контролю, устанавливается периодически Санитарно-эпидемиологическим управлением Минздрава СССР. Объектами исследования должны быть пищевые продукты, составляющие основу пищевого рациона населения контрольного пункта (района): молоко, хлеб, картофель, мясо, рыба. Такие продукты, как чай, бобовые, бахчевые, фрукты и огородная зелень, следует исследовать только в тех контрольных пунктах, где их широко используют в питании населения или они являются основными культурами сельскохозяйственного производства.

Надежные результаты, характерные для данного района, при низких уровнях выпадений обеспечиваются исследованием достаточно большого числа проб каждого пищевого продукта, употребляемого населением контрольного пункта, с последующим усреднением полученных результатов.

Так как загрязнение пищевых продуктов растительного происхождения происходит в основном в период вегетации и практически прекращается после сбора урожая, содержание долгоживущих нуклидов в продуктах урожая одного года практически меняться не будет. Поэтому отбор и исследование проб этих продуктов рекомендуют производить не чаще двух раз в год. Содержание ^{137}Cs в пищевых продуктах жи-

вотного происхождения (молоко, мясо) может существенно колебаться по сезонам года из-за изменений условий содержания домашних животных и потребления кормов с различной степенью загрязнения.

Для обеспечения представительности средних проб любых видов продуктов каждую пробу следует слагать из однотипных, равных по массе образцов, отобранных за определенный период в одном и том же контрольном пункте.

Отбор проб мяса разного вида домашних животных в городах производят на мясокомбинатах, на холодильниках или продовольственных складах. В небольших населенных пунктах и в сельской местности — на бойнях, продовольственных складах. Пробы следует отбирать один-два раза в год (для средней климатической полосы в период ноябрь—апрель и июнь—сентябрь). Для получения средней пробы мяса одного из наиболее часто забиваемых видов животных (говядина, баранина) отбор образцов следует производить от 3—5 туш данного вида животных. Пробы мяса должны содержать только мягкие ткани. Для увеличения представительности пробы мяса можно отбирать в городах на мясокомбинатах в виде фарша, стремясь включить в пробу мясо от возможно большего количества туш.

Отбор проб рыбы производят на рыбокомбинатах, холодильниках, продовольственных складах, складах контрольных пунктов, в рыбхозах. Пробы следует отбирать не чаще двух раз в год. Исследованию подлежат виды рыбы, наиболее распространенные в питании местного населения. Для получения усредненных проб допускают объединение образцов с учетом вида и характера предшествующей обработки (свежая, мороженая, консервированная). Образцы речной и морской рыбы объединению не подлежат.

Исходя из требуемой массы одной пробы (до 6 кг), рыбу отбирают целыми экземплярами (при массе до 0,5 кг) или отдельными частями (голова с частью тушки, часть тушки и т. п.) в количестве не менее 0,5 кг от каждой партии поступления. Отобранные образцы рыбы перед анализом подвергают механической обработке: чистят, удаляют голову, внутренности и кости. Консервированная рыба, если ее употребляют с костями, анализируется целиком.

Отбор проб молока целесообразно производить на молочных заводах или сливных пунктах, на которые его доставляют с контрольных участков не чаще четырех раз в год: зи-

мой, весной в начале выпаса, летом и осенью по окончании выпаса.

Объем пробы молока из каждого контрольного пункта составляет до 6 л. В особых случаях, при необходимости определения в нем ^{131}I, объем увеличивают до 9 л. Для указанных исследований может быть использовано как цельное, так и отсепарированное молоко.

Пробы хлеба рекомендуют отбирать не чаще двух раз в год на хлебозаводах или хлебопекарнях, обслуживающих население контрольных пунктов. Исследованию подлежат основные сорта хлеба, наиболее широко употребляемые местным населением.

Пробы картофеля отбирают на плодоовощных базах или складах, в колхозах, совхозах один раз в год на каждом контрольном участке. Масса образцов картофеля, отбираемого в одном пункте, составляет не менее 8 кг. Следует стремиться включить в пробу картофель, выращенный на различных полях контрольного участка.

Пробы огородной зелени отбирают на плодоовощных базах, совхозах в период вегетации один раз в год. Масса одной пробы с контрольного участка в целях получения представительных результатов должна быть не менее 4 кг.

Пробы сыпучих продуктов (муки, круп, бобовых) отбирают на продовольственных базах и складах, откуда они поступают для снабжения населения контрольных пунктов. Выемку производят один раз в год. Образцы отбирают из партий, поступивших из различных мест.

Пробы чая (черного, зеленого) отбирают на продовольственных базах и складах, в чаеводческих хозяйствах один раз в год (урожая данного года).

Отобранные образцы каждого вида пищевых продуктов упаковывают в чистую сухую тару, соответствующую продукту (полиэтиленовые мешки, целлофан, мешки из плотной материи или бумаги, стеклянную тару и т. д.), и опечатывают. К таре прикрепляют этикетку, где указывают дату отбора, название продукта (для мяса — вид животного, для хлеба — сорт и вид муки, для рыбы — вид и какая часть отобрана), массу образца, место выемки пробы, место произрастания (для рыбы — район улова и тип водоема, где она выловлена: озеро, река, море; для мяса — район поставки скота), год урожая (вылова рыбы или забоя животного), фамилию отборщика.

Одновременно отборщик совместно с представителем данного склада (базы) составляет акт выемки пробы в двух экземплярах по установленной форме. Один экземпляр направляют одновременно с пробой в лабораторию, другой оставляют на месте материально ответственному лицу для списания взятых продуктов.

Если при пересылке в радиологическую лабораторию есть опасность порчи проб скоропортящихся продуктов, отобранные образцы надлежит законсервировать. Для этого образцы (мяса, рыбы и др.) перед упаковкой завертывают в несколько слоев чистой марли, обильно смоченной 4—5% раствором формалина. Консервирование целых тушек крупной рыбы и птицы обеспечивают инъекцией в них 4—5% раствора формалина.

Один раз в год в адрес курирующего института направляют параллельные пробы основных продуктов питания. При этом их необходимо предварительно измельчить, высушить и озолить. Сырая масса озоленной пробы, отправляемой в курирующие институты, должна быть не менее 3 кг.

Оценку уровней загрязненности пищевых продуктов производят на основании учета вклада данного продукта в рацион населения и соблюдения допустимых санитарных норм годового поступления радионуклидов в соответствии с положениями, изложенными в НРБ-76*.

* Нормы радиационной безопасности (НРБ-76). М.: Атомиздат, 1978.

Глава 3

КОНТРОЛЬ ЗА СОДЕРЖАНИЕМ РАДИОНУКЛИДОВ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

Изложенная в предшествующих главах система санитарного контроля за содержанием радионуклидов в объектах окружающей среды позволяет судить о возможных уровнях поступления их в организм человека с атмосферным воздухом, водой и пищей. Эти данные являются исходными для последующих расчетов вероятного содержания их в соответствующих тканях и органах и доз излучения. Наряду с ними, большую ценность представляет информация о фактическом содержании тех или иных радионуклидов в организме людей, получаемая непосредственным определением их в тканях и органах соответствующих контингентов.

В настоящее время как в объектах окружающей среды, так и в организме людей, по характеру своей деятельности не связанных с радионуклидами, обычно регистрируют фоновые или близкие к ним значения. Это явление, характеризующее радиационное благополучие в нашей стране, ни в коем случае не должно служить причиной для отказа от проведения соответствующего контроля. Систематический контроль за содержанием радионуклидов в объектах окружающей среды и в организме людей и их облучением, осуществляемый радиологическими подразделениями СЭС и ведомственными службами, позволяет не только быть уверенным в радиационной безопасности, но и поддерживать состояние готовности для условий возможных повышенных уровней облучения.

3.1. Методы прижизненного определения

Отдельные существующие методы контроля за содержанием радионуклидов в организме человека не отвечают всем необходимым требованиям практики: точности, доступности,

оперативности и массовости. В ряде случаев только применение этих методов в комплексе позволяет определить дозы при внутреннем облучении и его динамику.

Ниже рекомендуются два метода определения содержания γ-излучающих нуклидов в организме, применяемые в условиях СЭС:

— экспресс-метод;

— контроль внутреннего облучения человека по анализу выделений.

Экспресс-метод основан на регистрации исходящего из тела γ-излучения от инкорпорированных нуклидов. Для его регистрации используют стандартную серийную аппаратуру, имеющуюся во всех радиологических группах СЭС, которую применяют для обычных измерений γ-фона. Она позволяет по шкале отмечать изменения фона на 1—2 мкР/ч.

При измерении человек (в комнатной одежде) находится в сидячем положении. Под ноги ему ставят подставку высотой 15—20 см. Датчик прибора кладут сверху на плотно сомкнутые бедра, упирая его конец в область лобка. Затем человек максимально наклоняет корпус к бедрам для возможно большего охвата телом датчика прибора и находится в такой позе 2—3 мин, пока стрелка γ-радиометра не займет окончательного положения. Показания прибора (в мкР/ч) записывают в журнале. Для расчета содержания нуклида в организме из найденного значения необходимо вычесть показания радиометра при аналогичном измерении заведомо «чистого» человека (контроль). Если уверенность в чистоте контроля отсутствует, то из результата измерения вычитают значение 0,7 γ-фона в том месте помещения, где выполняют исследования, и вклад γ-излучения ^{40}K, составляющий для стандартного человека примерно 0,15 мкР/ч. Эмпирически найдено, что «чистый» человек экранирует 30% окружающего γ-фона. Окончательный результат измерения (в мкР/ч), полученный за вычетом «контроля», оценивают по табл. 2, где даются уровни γ-излучающих нуклидов (в нКи) во всем организме стандартного человека (массой 70 кг), создающие мощность дозы в 1 мкР/ч, при указанной геометрии измерения. При измерении людей, масса которых отличается от 70 кг, содержание нуклидов в теле рассчитывают умножением $^1/_{70}$ от указанных в табл. 2 значений на физическую массу тела.

Более чувствительный и точный метод в отношении ^{131}I — измерение его не во всем теле, а непосредственно в щитовид-

Таблица 2

Содержание нуклидов (в нКи) во всем организме стандартного человека (масса 70 кг), соответствующее повышению гамма-фона на 1 мкР/ч над «чистым» контролем

Изотоп	^{22}Na	^{24}Na	^{59}Fe	^{60}Co	^{65}Zn	^{95}Zr	^{131}I	^{137}Cs	^{140}Ba	^{141}Ce	^{144}Ce	^{170}Tu	^{192}Ir	^{226}Ra	Смесь осколков неизвестного состава
Активность, нКи	60	90	140	90	340	200	115	210	70	150	320	500	50	300	115

Примечание. Данная таблица применима только для случаев, когда загрязнение вызвано неизвестным нуклидом из числа указанных в этой таблице.

Таблица 3

Допустимое содержание нуклидов (в нКи) во всем организме стандартного человека (Q) и соответствующее повышение гамма-фона (в мкР/ч) над «чистым» контролем (P)

Контингент	Показатель	Изотоп										Смесь осколков неизвестного состава
		^{22}Na	^{24}Na	^{59}Fe	^{60}Co	^{65}Zn	^{131}I	^{137}Cs	^{140}Ba	^{192}Ir	^{226}Ra	
Работающие	Q	12 000	3 600	8 000	4 400	61 000	700	33 000	450	2 000	100	700
	P	200	40	44	49	305	6,1	157	6,4	40	0,3	6,1
Отдельные лица из населения	Q	1 200	360	800	440	6 100	70	3 300	45	200	10	70
	P	20	4,0	4,4	4,9	31	0,6	16	0,6	4,0	0,03	0,6

Примечание. Допустимое содержание ^{131}I в организме детей составляет $^1/_{20}$ содержания его в организме взрослых.

ной железе. При этом датчик γ-радиометра следует непосредственно располагать вплотную к коже — месту проекции щитовидной железы—под подбородком. Для расчета используют соотношение: 10 нКи ^{131}I в щитовидной железе дает повышение γ-фона на 2 мкР/ч. Для отдельных лиц из населения допускается 15 нКи изотопа щитовидной железы, что соответствует 3 мкР/ч над фоном (для работающих — 150 нКи и 30 мкР/ч соответственно).

Метод дает лишь ориентировочное представление о содержании нуклидов в организме с ошибкой не более, чем в три раза. Вышеназванный экспресс-метод не позволяет идентифицировать изотопный состав.

Как видно из табл. 3 для большинства γ-излучающих нуклидов (за исключением ^{226}Ra и редкоземельных изотопов) этот метод позволяет уверенно регистрировать содержание большинства нуклидов, если оно начинает превышать допустимые уровни для отдельных лиц из населения. Поэтому он приемлем при необходимости осуществления мероприятий по радиационной безопасности. Случаи, когда обнаруживают повышение γ-фона от человека (над чистым контролем) более, чем на 5 мкР/ч (если оно не связано с диагностическими процедурами, загрязнением одежды или потреблением оленины), подлежат тщательному изучению, включая:

— прижизненное измерение человека на стандартных γ-спектрометрах*;

— сбор и анализ выделений на содержание нуклидов;

— выявление возможных источников и путей загрязнения (при необходимости).

Объем и частоту контроля указанным методом определяют, исходя из вероятной радиационной обстановки.

При неизвестном нуклидном составе принимают, что за 1 мкР/ч в организме создается 115 нКи.

Основной недостаток метода — его малая чувствительность по некоторым нуклидам (^{226}Ra и ^{228}Ra) и полная нечувствительность к чистым β- (например, ^{210}Pb, ^{90}Sr) и α-излучателям (^{239}Pu, ^{210}Po и др.).

Контроль внутреннего облучения человека по анализу выделений хорошо освещен в многочисленной литературе, в которой даны достаточно строгие математические соотношения,

---

* Для этой цели по согласованию с министерствами здравоохранения республики пострадавшего отправляют в соответствующий институт.

связывающие количество радионуклида, депонированного в организме или отдельных органах, с его содержанием в выделениях (в основном в моче и кале). Эти соотношения исключают «транзитную» часть радионуклида, т. е. ту его долю, которая, проходя через органы, не вступает в связь с органами и тканями. Обычно так ведут себя малорастворимые соединения радионуклидов в виде крупнодисперсных частиц. Транзитное выведение через желудочно-кишечный тракт (ЖКТ) разового поступления продолжается около 4 сут. После этого выделяется радионуклид, отложившийся в органах и тканях. Если закон накопления радионуклида в этих органах имеет экспоненциальный характер, то оцененное соотношение между выведением радионуклида с суточными порциями мочи и кала (I мкКи/сут) и количеством, отложившемся во всем организме (q мкКи) имеет вид

$$I \text{ мкКи/сут} = \lambda_{эф} \text{ (сут)}^{-1} \cdot q \text{ мкКи}, \qquad (1)$$

где $\lambda_{эф} = 0{,}693/T_{эф}$ — постоянная, учитывающая радиоактивный распад ($\lambda_р$) и биологический обмен ($\lambda_б$): $\lambda_{эф} = \lambda_р + \lambda_б$.

Например, если (см. НРБ-76) допустимое содержание ^{137}Cs во всем теле для отдельных лиц составляет $q = 3{,}3$ мкКи, а $T_{эф} = 70$ сут ($\lambda_{эф} = 0{,}01$ сут$^{-1}$), то оцененное суточное выделение этого радионуклида будет $I = 0{,}01 \cdot 3{,}3 = 0{,}033$ мкКи/сут = = 33 нКи/сут. И наоборот, содержание радионуклида q во всем организме (т. е. во всех его органах, кроме ЖКТ) может быть оценено по среднесуточным выведениям I

$$q \text{ мкКи} = I \text{ (мкКи/сут)}/\lambda_{эф} \text{ (сут)}^{-1}. \qquad (2)$$

Например, если выделение ^{22}Na ($\lambda_{эф} = 0{,}063$ сут$^{-1}$) с фекалиями равно 0,075 мкКи/сут, то из (2) получим, что содержание этого нуклида во всем теле равно $q = 0{,}075/0{,}063 =$ $= 1{,}2$ мкКи, что соответствует регламентированному значению для лиц категории Б (см. НРБ-76).

В случае, если радионуклид депонируется во многих органах, то вместо (2), необходимо пользоваться формулой

$$q \text{ мкКи/тело} = \sum_i q_i \text{ мкКи/орган} = I \text{ (мкКи/сут)}/\sum_i \lambda_{эф,i} \text{ (сут)}^{-1}, \qquad (3)$$

где суммирование ведется по всем органам i.

Ожидаемое (расчетное) относительное распределение по органам можно оценить по радиобиологическим константам, приводимым в материалах Международного комитета по радиационной защите — МКРЗ (например, Радиационная защита. М.: Атомиздат, 1961).

Формулы (1)—(3) соответствуют равновесному содержанию радионуклида в критическом органе. При отсутствии равновесия в этих формулах должно фигурировать не общее количество выводимого с мочой и калом радионуклида, а только эндогенная часть.

Эндогенную часть определяют по формуле

$$Q_{энд} = Q_{общ} - Q_{рац}(1 - f_1 f_2),$$

где $Q_{общ}$ — общее содержание нуклида в суточных выделениях, Ки/сут; $Q_{рац}$ — содержание в суточном рационе, Ки/сут; f_1 — доля нуклида, поступающая из ЖКТ в кровь; f_2 — доля нуклида, поступающая из крови в критический орган.

Этот метод применим для всех радионуклидов, обладающих не 100% всасыванием из ЖКТ в кровь и критический орган.

Однако на практике ритм, длительность и сроки поступления известны не всегда. В таких случаях анализ однократно собранных выделений становится крайне неопределенным. Множитель перехода от активности суточных выделений к содержанию в организме может принимать значения в диапазоне 2—4 порядков. Так, например, содержанию ^{90}Sr в суточных выделениях на уровне 0,88 нКи соответствует содержание нуклида в организме от 80 пКи (при однократном поступлении до 200 000 пКи (при хроническом равновесном поступлении); содержанию ^{137}Cs в суточных выделениях на уровне 2,2 нКи соответствует содержание в организме от 20 нКи (однократное поступление) до 0,22 мКи (при равновесии). На указанную неопределенность оказывают также влияние многие другие факторы: суточные колебания в экскреции *нуклидов, зависящие от неконтролируемых факторов (для* ^{137}Cs они 2—3-кратные, для ^{239}Pu они достигают 10, а для урана доходят до 50) и др. Эти колебания нивелируются увеличением числа суток сбора выделений. Но на практике увеличение времени сбора более 3 сут весьма обременительно.

Неопределенность вносят и индивидуальные вариации в скорости экскреции нуклида, поскольку переход от данных экскреции к содержанию в организме осуществляется по средним биологическим константам, отклонения от которых индивидуальных значений могут быть также 2—3-кратные. Основная ошибка, возникающая при интерпретации данных экскреции из-за неопределенности условий поступления нук-

лида, может быть уменьшена повторным анализом, спустя 10—30 сут, после перевода наблюдаемого человека в условия отсутствия поступления (на чистый рацион). За это время вклад короткоживущего компонента этого нуклида в организме и выделениях становится небольшим, и по активности выделений может быть определено его содержание в организме, но не менее чем с 3-кратной ошибкой. Таким образом, данный метод применим только для получения ориентировочных данных.

Контроль за содержанием радиоактивных веществ в организме лиц, проживающих вблизи учреждений использующих радиоактивные вещества, осуществляют только в тех случаях, когда на основе данных исследования объектов внешней среды возникают подозрения о поступлении радионуклидов в организм местных жителей. Техника сбора выделений и их первичной обработки не отличается от ранее приведенных. Сбор выделений у лиц, по характеру своей работы не имеющих контакта с радиоактивными нуклидами, может проводиться в домашних условиях. Пробы мочи и кала отбирают два раза в год в нескольких пунктах (у 3—5 человек на пункт).

Для уточнения содержания нуклидов в организме человека, у которого при первичном обследовании в выделениях зарегистрированы уровни, создающие дозу, превышающую предельный уровень для отдельных лиц из населения, его помещают (по возможности) в условия стационара для сбора выделений за 3 сут. Перед сбором выделений этот человек должен не менее 10 сут находиться в условиях отсутствия поступления радионуклидов (на чистом рационе). Анализу подвергают раздельно трехсуточные пробы мочи и трехсуточные пробы кала (с предварительным озолением или в случае высоколетучих изотопов — ^{131}I, ^{210}Po — при мокром озолении).

3.2. Посмертное определение

Контроль за внутренним облучением человека по анализу органов и тканей производится при помощи анализов секционного материала, которые дают прямое указание об уровнях инкорпорированного нуклида у данного человека. Если установлено, что этот человек находился в условиях, идентичных тем, в которых находятся жители определенного района, то полученные результаты могут служить ориентировочной характеристикой уровней содержания данного нуклида в организме соответствующей группы местного населения.

Для анализа отбирают на секции органы и ткани, имеющие наибольшую концентрацию нуклида, и отбор которых не сопровождается внешней деформацией трупа. В протоколе вскрытия делают отметку об отборе соответствующих проб для радиохимического анализа. Образцы костной ткани (тела позвонков, ребра и др.) используют для анализа на содержание остеотропных нуклидов (^{90}Sr и ^{89}Sr, ^{140}Ba, ^{210}Pb, ^{226}Ra и ^{228}Ra, ^{228}Th и ^{232}Th, ^{239}U и ^{239}Pu и др.). Для определения содержания ^{131}I анализируют щитовидную железу. Нуклиды железа, цинка, иттрия, циркония, церия, тулия, иридия, полония легче всего обнаруживаются в печени (200 г на пробу). При предположении аэрогенного поступления на анализ целесообразно отбирать легкое. Отбор образцов патологоанатомического материала для указанных целей от трупов лиц, погибших вследствие инфекционных заболеваний, производить не следует по эпидемиологическим соображениям.

Концентрация радионуклида в исследуемых органах человека, при которой создается предел дозы для отдельных лиц из населения, может быть оценена из расчета

$$Q \text{ мкКи/кг} = \frac{ДС_А \text{ мкКи/орган}}{10 \cdot m \text{ кг/орган}},$$

где $ДС_А$ — допустимое содержание радионуклида в органе, при котором создается соответствующий предел дозы для лиц из категории А (см .табл. 4, колонка 4); m — масса органа, г; 10 — коэффициент, учитывающий переход от $ДС_А$ к $ДС_Б$, т. е. к допустимому содержанию для лиц категории Б.

В табл. 4 приведены данные о допустимых концентрациях ^{90}Sr и ^{137}Cs в органах, при которых создаются регламентированные *в НРБ-76 пределы доз.*

Такая большая разница в удельных концентрациях, Q нКи/кг, объясняется, во-первых, различием пределов дозы для определенных критических органов, во-вторых, различием в эффективных поглощенных энергиях, которые в свою очередь для γ-излучающих нуклидов также зависят от массы органа (точнее от его эффективного радиуса). В новой модели МКРЗ, в которой используется принцип «мишень—источник». $Q_В$ ^{137}Cs для всех приведенных в табл. 4 органов должны быть примерно равны $Q_В$ для мышц.

Для контроля за содержанием ^{90}Sr в организме человека образцы костей отбирают от мертворожденных детей, от трупов детей всех возрастов и взрослых. У трупов мертворожденных и детей в возрасте до одного года могут быть отобра-

ны любые виды костей. У трупов взрослых следует предпочтительнее отбирать кости позвоночника (тела позвонков). В случае затруднений следует отбирать другие кости (ребра, грудина, кости черепа, бедра и т. д.). Количество костного материала, необходимое для радиохимического анализа, составляет от мертворожденных детей и детей до одного года не менее 70 г, а для остальных возрастов — не менее 200 г от одного человека.

Таблица 4

Концентрация радионуклидов в исследуемых органах, при которой создается предел дозы для отдельных лиц из населения (в нКи/кг сырой ткани)

Нуклид	Орган	Масса, m, кг	$ДС_A$, нКи/орган	Q_B, нКи/кг
^{90}Sr	кость	7	2 000	29
	легкие	1,0	760	76
^{137}Cs	мышцы	30	14 000	47
	печень	1,7	3 500	206
	селезенка	0,15	340	2300
	легкие	1,0	2 000	200

Для получения достаточно достоверных величин, характеризующих уровень содержания ^{90}Sr у населения данного района или города, необходимо отбирать в год для исследования пробы костей не менее, чем от 30—40 умерших лиц каждой возрастной группы с соответствующим равномерным распределением их по полугодиям. Необходимость большого числа анализов обусловлена широкими индивидуальными колебаниями (в пределах одного порядка, а иногда и более) численных значений содержания ^{90}Sr в костной ткани людей из любой местности. Из-за низкой смертности детских контингентов возможность использования костного материала от данной возрастной группы ограничена. Поэтому для анализа на содержание в организме ^{90}Sr следует использовать экстрагированные зубы. Отбор проб зубов производят в зубоврачебных кабинетах, стоматологических отделениях лечебно-профилактических учреждений, на сельских врачебных участках и т. п.

Зубы от различных лиц следует объединить в отдельные возрастные пробы, причем количество зубов в каждой пробе

должно составлять не менее 30—40 штук. Для повозрастной сортировки зубов выделяют следующие группы: до 7 лет, 7—9 лет, 10—13 лет, 14—19 лет, 20 лет и старше. Желательно молочные зубы детей собирать отдельно от постоянных. Для сбора зубов в стоматологических кабинетах устанавливают банки с 5—10% раствором формалина (для каждой возрастной группы выделяют отдельную банку с соответствующей этикеткой на ней), куда и опускают зубы после экстракции.

В течение полугода надлежит отбирать (при наличии материала) не менее 8—10 проб зубов каждой из перечисленных возрастных групп людей.

Для проб костного материала в сопроводительном документе необходимо учесть следующую форму:

№ формы	Фамилия, имя, отчество	Пол	Возраст	Дата смерти	Местожительство в последние 10 лет	Причина смерти или диагноз	Наименование костей

В лаборатории по этой же форме ведут журнал для регистрации данных проб.

При пересылке проб экстрагированных зубов сопроводительный документ составляют по следующей форме:

№ пробы	Место отбора пробы (населенный пункт)	Дата отбора пробы	Возрастная группа	Число зубов в пробе	Примечание

Документ подписывает ответственное лицо.

При расчете содержания ^{90}Sr в организме по результатам определения его в отдельных пробах результаты радио-

химических анализов костной ткани необходимо выражать в Ки, рассчитанных на единицу массы сырого образца, а также Ки на 1 г кальция (с. е.).

При отсутствии местных данных о содержании кальция в пробе используют параметры «стандартного» человека. Принимают, что масса скелета в сыром, натуральном виде равна 7 кг, в нем содержится 1 кг кальция. В 1 кг кости содержится примерно 150 г кальция. Отсюда с. е. соответствует $1{,}5 \cdot 10^{-15}$ Ки ^{90}Sr на 1 кг кости. Зола костей содержит 38% кальция.

Так как радиоактивный стронций неравномерно распределяется в скелете взрослого человека, а для анализа могут быть использованы различные виды костей, для получения данных о концентрации ^{90}Sr в целом скелете используют коэффициенты нормализации, которые представляют собой отношения концентраций ^{90}Sr, выраженные в с. е., у отдельной кости к целому скелету. Причем количественные значения их меняются во времени. Так величина их составляла:

	1970—1971 гг.	1976 г.
Позвоночник / Скелет	2,0	1,6
Бедро (диафиз) / Скелет	0,7	0,7
Бедро (эпифиз) / Скелет	1,0	1,2
Ребро / Скелет	0,8	1,0
Череп / Скелет	0,8	0,7
Грудина / Скелет	1,4	1,4
Таз / Скелет	1,5	—

Для получения данных о содержании ^{90}Sr во всем скелете по анализу одной из костей результаты анализа следует разделить на величину соответствующего коэффициента.

Пример. При анализе кости черепа установлено содержание в ней 0,5 с. е. ^{90}Sr. Разделив это значение на соответствующий коэффициент (0,8), получаем, что концентрация стронция во всем скелете составляет 0,6 с. е.

При расчете содержания ^{90}Sr в скелете по данным анализа одной кости коэффициенты нормализации применяются только для взрослых лиц (старше 20 лет), так как у детей и подростков распределение его в скелете почти равномерно.

При определении ^{90}Sr в скелете по содержанию его в зубах можно пользоваться следующими коэффициентами нормализации (табл. 5).

Таблица 5

Значения коэффициентов нормализации

Возраст, годы	Коэффициенты нормализации зубы/скелет			
	пКи/кг		с. е.	
	1971—1973 гг.	1976—1978 гг.	1971—1973 гг.	1976—1978 гг.
Старше 20	0,9	1,38	0,45	0,69
От 1 до 14	1,5—1,8	—	0,97	—

Гигиеническую оценку уровней содержания ^{90}Sr в организме человека дают на основании сопоставления полученных материалов с нормативами (НРБ-76), которые применительно для всего населения соответствуют 67 с. е., что для взрослого человека составляет примерно $1 \cdot 10^{-8}$ Ки/кг сырой кости. Сопоставлять необходимо не только средние, но также крайние (наибольшие) значения, полученные для той или иной возрастной группы населения, с учетом частоты повторяемости их (в процентах ко всему числу исследованных проб данной группы).

При контроле за содержанием ^{137}Cs в организме по анализу тканей необходимо учесть, что ^{137}Cs поступает в организм человека преимущественно с пищей. Из ЖКТ он полностью всасывается и почти равномерно распределяется по всем органам и тканям. Из организма ^{137}Cs выделяется в основном с мочой (80%). Эффективный период полувыведения его колеблется у отдельных лиц от 60 до 200 сут, но для контроля его принимают равным 70 сут (у взрослых).

Для исследований отбирают образцы костей или мышечной ткани от ампутируемых конечностей при случайных травмах (из хирургических отделений) или секционный материал, в первую очередь, от погибших при случайных травмах. Только при отсутствии такого материала пробы отбираются от лиц, погибших вследствие заболеваний, не сопровождающихся длительным пребыванием в лечебном учреждении.

Порядок отбора, консервирования и транспортировки проб костной ткани, отбираемой для определения ^{137}Cs остается тем же, что и для анализа на содержание ^{90}Sr. Однако масса навески образца костей должна быть большей и составлять 400—500 г. Ввиду того, что указанная навеска часто не может быть представлена одним видом кости, для анализа допускают объединение различных костей одного и того же лица; например бедер, ребер, участков черепа и т. п. При этом в сопроводительном документе необходимо указать весовую долю каждой кости, вошедшей в пробу.

В случае невозможности отбора указанного количества материалов у одного трупа, допускают объединение образцов костей, отобранных от нескольких трупов соответствующей возрастной группы, что должно быть также отражено в сопроводительном документе. Количество отбираемых проб и частоту исследования их определяют реальными возможностями радиологической группы.

Масса пробы мышечной ткани для установления в ней ^{137}Cs должна быть не менее 1 кг. Пробу отбирают от трупа равными по массе частями из ряда органов: сердца, ягодичных мышц, мышц живота и таза, для наименьшей деформации трупа. Отобранную пробу доставляют в лабораторию в стеклянной банке.

Ежемесячно радиологическая группа по возможности отбирает и анализирует на содержание ^{137}Cs не менее двух проб. Желательно два раза в год (в марте и сентябре) отбирать пробы массой по 2 кг и половину каждой пробы, предварительно озоленной, направлять почтовой бандеролью для параллельного контроля анализа в институт, осуществляющий методическое руководство. В сопроводительном документе необходимо указать дату отбора пробы, возраст умершего, пол, местожительство в последние два года, причину смерти, состав пробы (органы, откуда взята ткань), ее сырую массу, массу золы. Если пересылают неозоленную пробу (когда отсутствует возможность озоления при температуре 400 °С), то ее высушивают и лишь в крайнем случае консервируют в закрытой 2—3-литровой стеклянной банке 5% раствором формалина.

Анализ волос выполняют на содержание ^{137}Cs. Волосы отбирают в мужских парикмахерских непосредственно с покрывал. В одну пробу отбирают 1 кг волос, т. е. примерно от 200—300 человек. В год отбирают пять проб.

Волосы в лаборатории озоляют при температуре 450—500 °С, предварительно обугливая на плитке. Значение концентрации ^{137}Cs, содержащегося в волосах (на 1 кг), умноженное на 3,6, соответствует активности тела человека (в Ки на 1 кг). Умножение этой величины на 70 дает среднее содержание изотопа в организме стандартного человека.

Глава 4

МЕТОДЫ РАДИОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

4.1. Основы радиохимического анализа

Радиохимический анализ применяют в радиационной гигиене для идентификации и определения концентраций радионуклидов в объектах внешней среды и биопробах. Эти данные используют при оценке радиационной обстановки и доз излучения, полученного населением. Радиохимический анализ состоит из нескольких неразрывно связанных стадий.

4.1.1. Отбор проб для радиохимического анализа

Величину пробы, необходимую для радиохимического анализа, определяют с учетом концентрации радиоактивного изотопа в ней и метода измерения радиоактивности. Она также зависит от поставленной радиационно-гигиенической задачи. При решении вопроса о возможности использования того или иного пищевого продукта, например хлеба, необходимо исходить из уровня предельно допустимого поступления радиоизотопа в организм. Допустим, что в рацион человека входит 500 г хлеба и он является единственным продуктом, загрязненным радиоактивным цезием. Суточное поступление ^{137}Cs в организм человека не должно превышать $2{,}2 \cdot 10^{-9}$ Ки. Следовательно, в 500-г порции хлеба не должно быть больше $2{,}2 \cdot 10^{12} \cdot 2{,}2 \cdot 10^{-9} = 4{,}8 \cdot 10^{3}$ расп./мин.

Для измерения β-активности ^{137}Cs используют малофоновую установку (фон = 3 имп./мин). Коэффициент связи между активностью ^{137}Cs и скоростью счета его β-частиц, испускаемых толстослойным препаратом, равен 10. Пусть средний химический выход изотопа, который зависит от качества работы химика и от избранной методики, равен 50%. Этих сведений вполне достаточно для определения величины пробы, которую необходимо взять на анализ (4800 расп./мин в при-

нятых условиях измерения активности соответствуют 480 имп./мин). При фоне установки, равном 3 имп./мин, можно достаточно надежно измерить препарат, скорость счета которого равна 15 имп./мин. Следовательно, для анализа следует взять

$$480 \text{ имп./мин} — 500$$
$$15 \text{ имп./мин} — x$$
$$x = \frac{15 \cdot 500}{480} \approx 15 \text{ г хлеба.}$$

Учитывая, что при химических операциях теряется в среднем 50% активности, нужно удвоить это количество и окончательно взять для анализа не 15, а 30 г хлеба. В общем случае при необходимости определения абсолютной активности радиоизотопа, минимальную навеску пробы оценивают, исходя из ожидаемой концентрации изотопа в пробе и желаемой точности определения. Например, ожидаемая концентрация ^{137}Cs в молоке — $5 \cdot 10^{-12}$ Ки/л, т. е. 11 расп./мин/л, или 1 имп./мин/л. Надежно можно измерить скорость счета, превышающую фон измерительной установки в три раза, т. е. 9 имп./мин. Следовательно, на анализ нужно взять не менее 9 л молока.

4.1.2. Внесение носителей и минерализация проб

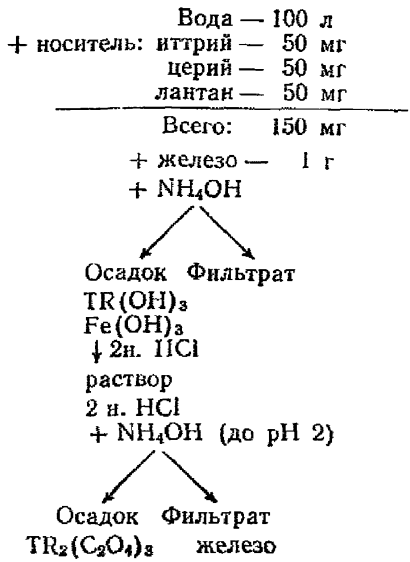
Носителями радиоактивных изотопов обычно служат стабильные изотопы добавляемые в пробы в виде растворов тех или иных солей. Если из пробы предполагают выделить единственный изотоп, химическое соединение элемента-носителя не имеет никакого значения. Так, для выделения ^{90}Y можно использовать в качестве носителя любые соли иттрия: хлорид, нитрат, сульфат и пр. Однако иногда требуется выделение из пробы двух и более радионуклидов. В таком случае анионы солей носителей должны быть подобраны так, чтобы их введение в раствор не мешало анализу. Например, если из пробы должен быть выделен ^{140}Ba, неразумно вводить ион SO_4^{2-} с каким-либо из носителей других нуклидов, так как это приведет к преждевременному и неколичественному осаждению сульфата бария. В таком случае можно изменить схему последовательного выделения нуклидов так, чтобы ^{140}Ba с носителем был выделен первым в виде сульфата с помощью серной кислоты. Однако проще приготовить растворы всех носителей в виде нитратов (хлоридов).

Нитрат из хлорида часто можно получить простым выпариванием соли с азотной кислотой. Так, например, из хлорида цезия можно получить нитрат цезия, поместив соль в фарфоровую чашку, смочив ее небольшим количеством концентрированной кислоты и выпарив на кипящей водяной бане досуха $CsCl + HNO_3 = CsNO_3 + HCl\uparrow$.

Так же можно получить из нитрата хлорид цезия, если выпаривание выполнить с соляной кислотой. В любом из этих случаев выделяющаяся из соли свободная кислота улетает при нагревании и замещается добавляемой в избытке кислотой. Такое превращение невозможно, если кислота, соль которой имеется в лаборатории, улетучивается труднее, чем кислота, которой обрабатывают соль. Например, сульфат цезия нельзя превратить в хлорид или нитрат цезия простой обработкой соответствующими кислотами.

Использование носителей значительно упрощает анализ, позволяя применять для выделения нуклидов реакции осаждения труднорастворимых солей и контролировать полноту выделения.

Количество вводимого носителя зависит от принятых условий измерения радиоактивности препарата. Как правило, следует стремиться к уменьшению количество носителя, так как это приводит к получению препарата с более высокой удельной активностью и к соответствующему уменьшению коэффициента связи между скоростью счета и активностью препарата. Количество носителя не зависит от величины пробы. Например, при выделении ^{90}Y из пробы воды количество носителя должно быть одинаковым как для проб объемом 500 л, так и для проб объемом 1 л. Если объем взятой на анализ пробы слишком велик, можно добавить коллекторный носитель, от которого носитель определяемого изотопа легко отделить в последующих химических операциях. Так, например, для концентрирования изотопов редких земель из больших проб воды в них может быть введено в качестве коллекторного носителя железо.



Обычно количество носителя выбирают равным 30—60 мг в пересчете на весовую форму, в виде которой носитель выделяют из пробы и взвешивают. При измерении активности на стандартных алюминиевых подложках площадью 2,5 $см^2$ толщина препарата оказывается при этом равной 12—24 $мг/см^2$.

Носитель должен быть введен в пробу до начала ее химической обработки, т. е. до минерализации, что предотвратит неконтролируемую потерю изотопа.

Обычно анализируемые пробы содержат в своем составе органические вещества, которые должны быть разрушены без потери радионуклида на этапе подготовки пробы к анализу с целью получения исходного гомогенного раствора. Разрушение органических веществ проводят, как правило, путем сухого или мокрого озоления. Выбор способа минерализации зависит от массы (объема) пробы, ее физического состояния (жидкость, твердое тело), трудности окисления, летучести соединения определяемого нуклида и т. д. Мокрое озоление требует бо́льших затрат труда и времени, чем су-

хое, но в результате получают легкорастворимый остаток минеральных солей. Потери определяемого вещества при этом, как правило, минимальны.

Сухое озоление — операция быстрая и менее трудоемкая. Минерализации можно подвергать большие по массе пробы. Их высушивают, затем помещают в фарфоровые тигли и сжигают. Озоление проводят в муфельной печи с терморегулятором, позволяющим изменять температуру нагрева от 400 до 900 °С. Не следует допускать воспламенения вещества во время озоления, так как это может привести к потере нуклида. Если в золе содержатся обугленные частицы, содержимое тигля после охлаждения смачивают концентрированной азотной кислотой, высушивают и прокаливают еще раз. В результате минерализации получают остаток, состоящий из смеси солей и окислов, который иногда с трудом растворяется в кислоте. Необходимо учитывать, что в процессе сухого озоления могут происходить потери нуклидов, образующих соединения, летучие при высокой температуре.

Под растворением пробы понимают полное переведение ее в раствор. Полное растворение проб в кислотах, как правило, достигают в том случае, когда в них отсутствует кремневая кислота. Удаление кремния может быть выполнено обработкой проб плавиковой кислотой или ее солями. Навеску золы помещают в платиновую (тефлоновую) чашку и смачивают концентрированной азотной кислотой. Затем приливают столько плавиковой кислоты, чтобы выделилась жидкая фаза, ставят чашку на кипящую водяную баню и выпаривают кислоту, постоянно перемешивая платиновой (тефлоновой) палочкой. Почти сухой остаток снова смачивают азотной и плавиковой кислотами и повторяют выпаривание. Выпаривание с плавиковой кислотой необходимо выполнять от 5 (навеска 1 г) до 25 (навеска 5 г) раз до полного удаления из пробы кремния по реакции $SiO_2 + 4HF = \uparrow SiF_4 + 2H_2O$.

В ходе обработки плавиковой кислотой в пробе образуются фтористые соли присутствующих в ней элементов, часть которых труднорастворима в воде. При попадании ионов фтора в стеклянный стакан образуется SiF_4, который гидролизуется, давая взвесь кремневой кислоты $SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HF$.

Для того чтобы этого не случилось, после обработки пробы плавиковой кислотой образовавшиеся фториды нужно перевести в нитраты трехкратной обработкой концентрированной

азотной кислотой на кипящей водяной бане. $CaF_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2HF$.

Полученный почти сухой остаток может быть растворен в разбавленной азотной кислоте и раствор перелит в стеклянный стакан для выполнения дальнейших химических операций.

При отсутствии платиновой (тефлоновой) посуды удаление кремния из проб можно выполнить «сухим» способом в железных тиглях. Для этого смешивают навеску золы с пятикратным количеством фтористого аммония и тщательно перемешивают при одновременном растирании. Помещают тигли в муфельную печь, которую постепенно нагревают до температуры 450—500 °С. При этом происходит разложение фтористого аммония. Выделяющийся фтор взаимодействует с кремнием с образованием фторида, который улетает из пробы. Признак окончания реакции — прекращение выделения дыма. После 3—5-кратной обработки (навеска золы 1 г и 5 г соответственно) образовавшиеся фториды переводят в нитраты (или хлориды) обработкой остатка концентрированной азотной (соляной) кислотой на кипящей водяной бане в платиновой, тефлоновой, стеклянной или фарфоровой чашке. Образовавшиеся нитраты растворяют в разбавленной кислоте и выполняют дальнейшие химические операции.

От кремния можно избавиться также сплавлением золы пробы с 5—10-кратным количеством смеси щелочи (8 частей) и соды (2 части) в железном тигле. При повышении температуры муфельной печи сначала выделяется вода, а затем при температуре 900 °С проба превращается в гомогенный плав. При этом кремний, взаимодействуя со щелочью, образует растворимую в воде натриевую соль кремневой кислоты $SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$.

После охлаждения плава его обрабатывают горячей водой и профильтровывают. В осадке остаются гидроокиси и карбонаты железа, церия и кальция, а в фильтрат переходит кремний вместе с такими элементами, как цезий, иттрий и др. После промывания горячей водой осадок легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах (азотная, соляная) и получают раствор, пригодный для выделения изотопов радия, бария, стронция и пр. Этот способ неприменим для выделения таких нуклидов, которые переходят в раствор вместе с кремнием. К ним относятся, например ^{137}Cs, ^{91}Y, ^{90}Y, изотопы урана и др.

Способы полного растворения озоленных проб практически применимы лишь к навескам 1—10 г. Из больших навесок радионуклиды приходится экстрагировать кислотами. Никакие способы контроля полноты экстракции в этом случае невозможны. Многие радионуклиды хорошо экстрагируются из больших навесок проб. Полнота экстракции ^{90}Y из 10 г навесок ила (почвы) зависит от температуры озоления, но практически не зависит от концентрации используемой при экстракции соляной кислоты в пределах 2—12 н.

Температура, при которой проводят озоление проб, не должна быть выше 500—600 °С, даже когда из пробы не предполагают выделения легколетучих изотопов. Этой температуры достаточно для полного разложения органического материала почвы. Ограничение температуры прокаливания не требует увеличения времени; 50 г навески почвы достигают постоянной массы за 40—60 мин прокаливания при температуре 300—500 °С. При экстракции некоторых проб, особенно золы растений, значительная часть кремния переходит в раствор, затрудняя дальнейшую работу. Фильтрование осадков, выделенных из таких растворов, практически невозможно ни через бумажные фильтры, вложенные в стеклянные воронки, ни с помощью водоструйного насоса, так как кремневая кислота забивает поры фильтров. В этом случае целесообразно выпарить досуха кислотный экстракт и сухой остаток обработать «царской водкой» (или концентрированной соляной кислотой) для переведения кремнекислоты в труднорастворимую форму. Для обезвоживания последней выпаривание с соляной кислотой необходимо продолжать до тех пор, пока остаток не станет совершенно сухим. Сухой остаток промывают горячей разбавленной (1—2 н.) соляной кислотой, кремнекислоту отфильтровывают и отбрасывают.

Даже после такой обработки кремнекислота иногда остается в пробах, завышая ожидаемую массу осадков, изменяя их структуру и цвет. Так, например, иногда после прокаливания оксалата иттрия, вместо белого «мажущегося» осадка окиси иттрия получают вещество сероватого цвета. Как правило, это связано с присутствием кремнекислоты, которую легко отделить растворением окиси иттрия в горячей 2 н. соляной кислоте. Прокаленная окись кремния в раствор не переходит.

Выбор кислоты для растворения золы проб зависит от следующих за растворением химических операций. Так, при экстракции ^{90}Y из раствора золы костей и молока трибутил-

фосфатом (ТБФ) эту золу следует растворить в концентрированной азотной кислоте. При выделении иттрия в виде оксалата пробы необходимо растворить в разбавленной соляной кислоте, не являющейся окислителем и не разрушающей добавляемой для осаждения иттрия щавелевой кислоты. Концентрация кислоты должна быть достаточной для полного растворения золы и предотвращения гидролиза образующихся солей. Можно растворить пробу в минимальном количестве 6—12 н. кислоты, а затем разбавить раствор до нужного объема, определяемого последующей химической операцией. Так, иттрий лучше экстрагируется из растворов насыщенных нитратом кальция. Поэтому объем раствора должен быть как можно меньше, но таким, чтобы в осадок не выделялся нитрат кальция. С *другой стороны, осаждение оксалатов иттрия* (кальция) лучше производить из разбавленных растворов, так как это приведет к более полному отделению от фосфатионов, что является основной целью этой операции. При определении ^{90}Sr (по ^{90}Y) и ^{137}Cs из одной и той же пробы иногда осаждают из раствора гидроокиси (фосфаты) редких земель и пр., оставляя в растворе цезий. Эта операция пройдет тем успешнее, чем из большего объема будет выполнено осаждение. Объем жидкой фазы должен быть в этом случае в 10—20 раз больше объема осадка.

4.1.3. Выделение радионуклидов из проб (концентрирование)

Для выделения радионуклидов из растворов проб используют реакции осаждения, экстракции и дистилляции.

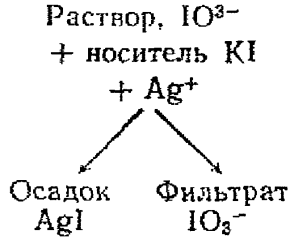
Для **соосаждения** выбирают реакции, наиболее специфичные для выделяемого элемента. Цель этого этапа работы — по возможности более полное выделение носителя и его отделение от сопутствующих макро- и микрокомпонентов пробы.

В радиохимическом анализе часто можно пожертвовать полнотой выделения ради получения химически и радиохимически чистого препарата. Например, известно, что наиболее четкое разделение бария и стронция наблюдается при осаждении хромата бария из уксуснокислых растворов. Это разделение происходит в условиях неудобных для первого выделения бария (большие объемы исходных растворов, уксуснокислая среда, допускающая гидролиз железа, осаждение фосфата кальция и пр.). Разделение бария и стронция осаждением сульфата бария также зависит от условий осаждения.

Доля ^{90}Sr, захваченного осадком сульфата бария, зависит от кислотности и объема раствора. Но потеря ^{90}Sr из раствора (~10%) при осаждении сульфата бария (для выделения радиоактивных изотопов бария и радия) не настолько велика, чтобы это осаждение делало невозможной дальнейшее определение ^{89}Sr, ^{90}Sr из того же раствора. Недостатком такого способа выделения изотопов бария и радия является трудность дальнейшей работы с осадком сульфата бария, необходимость его химической и радиохимической очистки (захватываются стронций, торий и плутоний). Сульфат бария должен быть превращен в растворимое соединение, например в карбонат, обработкой насыщенным раствором соды при нагревании $BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$. Эта реакция необратима из-за значительно меньшей растворимости карбоната бария (по сравнению с сульфатом бария) в карбонатном растворе.

Выбор реакций осаждения особенно важен тогда, когда из пробы должны быть выделены последовательно несколько радионуклидов. Так, например, после осаждения оксалатов кальция, редких земель и стронция раствор становится практически непригодным для определения изотопов бария и радия, которые распределяются между осадком оксалатов и фильтратом. В радиохимическом анализе полное выделение носителя не является главной задачей. Гораздо важнее обеспечить такие условия, при которых доли выделенного носителя и радиоактивного изотопа равны. Этого достигают, когда радиоактивный изотоп и носитель находятся в одинаковой химической форме или переходят в одинаковую форму в момент выделения осадка. Данное требование автоматически выполняется для большинства элементов. Так щелочные, щелочноземельные и редкоземельные элементы, как правило, находятся в растворе в виде простых катионов и никаких трудностей в обеспечении обмена между носителями и радиоактивными изотопами не существует. Трудности в приведении радиоактивных изотопов и их носителей к единой химической форме возникают чаще в случае элементов, отличающихся многообразием химических форм в растворах. К таким элементам относится, например, йод, который может быть в растворе в виде I_2, I^-, IO_3^-, IO_4^-. Если первые две формы легко переходят друг в друга, $I_2 \rightleftharpoons 2I^-$, то для превращения их в одну из кислородсодержащих форм должны быть созданы специальные условия, иначе носитель, добавленный в виде I^-, и радиоактивный изотоп, находящийся в форме IO_3^- (IO_4^-),

будут вести себя совершенно независимо. Количественное выделение носителя в этом случае не приведет к количественному выделению радиоактивного изотопа



Химическое состояние в растворе радионуклидов со сложными химическими свойствами, как правило, неизвестно. Поэтому перед выделением носителя обеспечивают условия, в которых он превращается из одной формы в другую, побывав во всех возможных валентных состояниях. Для йода это достигается введением носителя в двух формах в таких соотношениях, в которых весь йод превращается в элементарное состояние $I^- + IO_4^- \rightarrow I_2$.

При этом в какой бы химической форме ни находился в растворе радиоактивный изотоп йода, в одной из стадий превращения носителя их химические формы совпадут, и далее они будут вести себя одинаково. К подобному результату приводит также прокаливание проб, содержащих радиоактивные изотопы йода, в присутствии носителя (в виде I^-) в щелочной среде.

Список нуклидов, для которых нужно создавать специальные условия для обмена с носителями, весьма невелик. Известно, например, что количественное осаждение циркония в виде фосфата приводит лишь к ~80% выделению радиоактивного изотопа из растворов продуктов деления в разбавленной азотной кислоте. Введение в раствор даже следовых количеств ионов фтора ведет к полному превращению носителя и изотопа в единую химическую форму, после чего доля выделенного изотопа становится равной доле выделенного носителя. Обмен между носителем и изотопом, быстро происходящий в растворе, значительно медленнее протекает в том случае, если радиоактивный изотоп заключен в труднорастворимом осадке. Именно поэтому результаты определения ^{226}Ra в биопробах всегда будут занижены, если не сделано полного растворения пробы.

Использование метода **экстракции** для выделения нуклидов из раствора пробы имеет ряд преимуществ. Поверхность раздела фаз при экстракции ничтожно мала по сравнению с таковой при осаждении. Это позволяет повысить селективность извлечения нуклидов. Кроме того, данный метод отличает быстрота и легкость исполнения. Однако, процесс экстракции часто неспецифичен для данного элемента и в органический растворитель переходит целая группа нуклидов. Исключение составляют экстракция элементарного йода (эфиром, хлороформом и пр.) из азотнокислых растворов и экстракция уранил-нитрата (плутонил-нитрата) диэтиловым эфиром из раствора 1.5 н. по HNO_3, насыщенного азотнокислым аммонием (алюминием). Когда в пробе содержится несложная смесь нуклидов и их количества сравнимы, экстракция весьма полезна. Так в пробах золы, молока и костей, как правило, присутствуют лишь три нуклида β-излучателя — ^{137}Cs, ^{90}Sr и ^{90}Y. В таких условиях экстракция иттрия ТБФ из концентрированных по азотной кислоте и нитрату кальция растворов приводит к количественному выделению химически и радиохимически чистых препаратов иттрия. Однако, такая экстракция не позволяет выделить чистый иттрий из проб, загрязненных преимущественно ^{144}Ce, так как последний также экстрагируется. Знание коэффициентов распределения нуклидов между водной и органической фазами необходимо при решении вопроса о применимости экстракции для их количественного разделения. Успех разделения зависит и от отношения активностей этих нуклидов. Так, если в пробе отношение активностей ^{144}Ce и ^{90}Y равно 50, то несмотря на 100% экстракцию иттрия и лишь 10% экстракцию церия отношение их активностей в фазе ТБФ все еще будет равно пяти, т. е. препарат ^{90}Y не будет радиохимически чистым.

Экстракция полезна для выделения радионуклидов, не имеющих стабильных носителей и особенно α-излучателей, для измерения активности которых должны быть приготовлены тонкослойные препараты. Пример такой задачи — извлечение из проб ^{239}Pu, который может быть выделен вначале с осадком оксалатов редкоземельных элементов или с осадком сульфата бария, а затем отделен от неизотопного носителя экстракцией ТБФ из солянокислых растворов или экстракцией эфиром (после окисления до PuO_2^{++}) из азотнокислых растворов.

Возможность использования **дистилляции** в радиохимическом анализе ограничивается изотопами тех элементов, ко-

торые образуют легколетучие соединения. Во-первых, можно выделить ^{125}Sb, как с носителем, так и без него, дистилляцией хлорида сурьмы из солянокислого раствора, во-вторых, отгонкой изотопов рутения из сернокислого раствора после их окисления, например, перманганатом калия до летучего окисла RuO_4. Особенностью методов дистилляции является их чрезвычайно высокая специфичность для каждого элемента, позволяющая получать без дополнительной очистки радиохимически и химически чистые препараты. Усложнением условий дистилляции можно расширить круг выделяемых изотопов. Так, дистилляцией при температуре 800 °С в вакууме (10^{-2}—10^{-3} мм рт. ст.) выделяют ^{210}Po из природных минералов.

4.1.4. Очистка выделенных радиоизотопов от посторонних нуклидов и сопутствующих макроэлементов

Радиохимически чистым называют препарат данного радионуклида, не содержащий в своем составе других радиоактивных веществ. Например, выделенный из раствора и очищенный препарат стронция не должен содержать никаких других нуклидов кроме ^{89}Sr, ^{90}Sr. В радиохимическом анализе можно считать условно радиохимически чистыми и такие препараты, которые кроме изотопов выделяемого элемента, содержат другие нуклиды, не мешающие количественному измерению радиоактивности определенных изотопов. Например, в результате экстракции иттрия из азотнокислых растворов проб костной ткани получают препараты, содержащие не только ^{90}Y, но и изотопы тория и плутония, количественно экстрагирующиеся в тех же условиях. Однако, эти радионуклиды являются α-излучателями и не регистрируются ни торцовыми, ни цилиндрическими счетчиками, используемыми для измерения β-активности ^{90}Y. Изотопы тория и плутония сопутствуют ^{90}Y и в том случае, когда он выделяется в осадок в виде оксалата иттрия и в дальнейшем не очищается от радиоактивных изотопов редкоземельных элементов группы лантана.

Полноту отделения сопутствующих радионуклидов при какой-либо химической операции (осаждение труднорастворимой соли, экстракция, дистилляция и пр.) определяют коэффициентом очистки. Коэффициент очистки представляет собой отношение активности нуклида-примеси к активности

определяемого нуклида в исходной пробе, деленное на аналогичное отношение в препарате, выделенном в ходе анализа. Например, коэффициент очистки бария от стронция при осаждении сульфата бария можно записать как

$$K_{оч} = \frac{\frac{A\ ^{89}Sr}{A\ ^{140}Ba}}{\frac{A\ ^{89}Sr}{A\ ^{140}Ba}} \quad \begin{matrix} \text{исходный раствор} \\ \\ \text{осадок.} \end{matrix}$$

Из этого соотношения следует, что чем больше коэффициент очистки и чем выше отношение активностей выделяемого нуклида и нуклида-примеси в исходном растворе, тем проще получение радиохимически чистого препарата.

Если для выделения определяемого изотопа из раствора выбирают одну из специфичных реакций, то для его очистки используют реакции, специфичные для загрязняющих радионуклидов. Так ^{140}Ba, выделенный с осадком сульфата бария из раствора свежих продуктов деления, обычно загрязнен радиоактивными изотопами редкоземельных элементов и стронция. Для его очистки от изотопов редкоземельных элементов достаточно выполнить осаждение гидроокиси, при котором барий и стронций останутся в растворе. Обычно для этой цели используют осаждение гидроокиси железа, которое в этом случае называют неспецифическим носителем. Количество необходимых осаждений гидроокиси железа зависит от исходного соотношения между активностями изотопов редкоземельных элементов и ^{140}Ba в растворе.

В практической работе считают радиохимически чистым препарат, в котором отношение скоростей счета примесных и определяемого нуклидов не больше *0,001*. Тогда количество необходимых очисток определяют соотношением

$$\frac{10^{x}}{10^{-3}} = (K_{оч})^{n},$$

где 10^{x} — исходное отношение скоростей счета мешающего и определяемого нуклидов в растворе; 10^{-3} — требуемое отношение в выделенном препарате; $K_{оч}$ — коэффициент очистки при однократном осаждении; n — число необходимых осаждений.

Например, в пробе, из которой должен быть выделен ^{140}Ba, его активность составляет 10^{-6}; часть активности изотопов

редкоземельных элементов. Коэффициент очистки бария при одном осаждении гидроокисей равен 10^3, а отношение активностей в выделенном препарате должно быть равно 10^{-3}. Тогда число осаждений гидроокиси (n) равно $10^6 : 10^{-3} = (10^3)^n$, $10^9 = (10^3)^n$, $\lg 10^9 = n \lg 10^3$, $9 = 3n$, $n = 3$.

Для радиохимической очистки часто используют так называемые «удерживающие носители». Их применение позволяет увеличить коэффициент очистки. Если, например, перед осаждением сульфата бария из раствора, содержащего радиоактивные изотопы редких земель, ввести в него раствор лантана (церия), то доля радиоактивных изотопов редкоземельных элементов в осадке бария резко уменьшится. Присутствие железа в растворе не уменьшит захват редкоземельных изотопов осадком сульфата бария. Если примеси захватываются поверхностью осадка, для предотвращения их сорбции достаточно присутствия любого многозарядного иона в растворе. Если примеси сокристаллизуются с осадком, присутствие многозарядного катиона не предотвращает захват и требуется введение в раствор изотопного носителя, который увеличит концентрацию элемента в растворе и сделает сокристаллизацию невозможной (при наличии верхнего порога смешиваемости).

Когда два элемента сокристаллизуются при любых отношениях концентраций в растворе, применение «удерживающих носителей» не эффективно.

Выбор реакции для радиохимической очистки выделенного нуклида зависит от состава раствора. Например, для очистки радионуклидов бария и стронция от большинства других нуклидов очень удобно осаждение гидроокисей, однако лишь в том случае, когда в растворе отсутствуют соли фосфорной кислоты. В присутствии фосфатов барий и стронций могут быть выделены в химически чистом виде дымящей азотной кислотой.

4.1.5. Идентификация и проверка радиохимической чистоты

Проверку радиохимической чистоты препарата выполняют с помощью счетчиков, используемых для измерения активности препаратов.

Наиболее просто проверить радиохимическую чистоту препарата измерением скорости распада изотопа. Однако применение этого способа ограничено лишь относительно короткоживущими изотопами.

Для измерения периода полураспада ($T_{1/2}$) делают ряд измерений скорости счета в интервале времени, равном 3—4 периодам полураспада ожидаемого изотопа. Чем больше точек будет получено для построения кривой распада, тем более точно можно определить $T_{1/2}$, и тем меньше оснований для сомнений в правильности идентификации изотопа.

Однако, при этом не следует делать и лишней работы. Например, если ожидаемый $T_{1/2} = 40$ ч (^{140}La), то вполне достаточно делать измерения скорости счета через 10 ч. По результатам измерений следует построить график в координатах «логарифм скорости счета — время». Из графика находят $T_{1/2}$ изотопа и сравнивают его с $T_{1/2}$ определяемого изотопа, указанным в таблице изотопов. Совпадение найденного и табличного значений свидетельствует о радиохимической чистоте измеряемого препарата.

Полезной особенностью графиков в координатах «логарифм скорости счета — время» является то, что при наличии в препарате одного изотопа изменение активности характеризуется прямой линией, тангенс угла наклона которой равен постоянной распада изотопа. Если экспериментальные точки не укладываются на прямую, это означает, что в препарате присутствуют по крайней мере два радионуклида. Графическим анализом кривая изменения радиоактивности препарата, содержащего 2—3 радионуклида, может быть разложена на прямолинейные участки, соответствующие каждому из содержащихся в препарате нуклидов (рис. 1*). Возможно, что ими окажутся изотопы одного и того же элемента, и тогда никакая дополнительная очистка невозможна, так как изотопы не могут быть отделены друг от друга никакими химическими методами. Если радиоактивные вещества, обнаруженные в препарате графическим анализом, не являются изотопами одного элемента, такой анализ подскажет, от какого нуклида (а следовательно, и с помощью какой химической реакции) должен быть очищен определяемый изотоп. На рис. 2 показан график изменения активности смеси двух нуклидов ^{140}Ba и ^{89}Sr и последовательность операций графического анализа экспериментальной кривой.

Допустим, что определяемый изотоп — ^{140}Ba, и выделен он с носителем в виде осадка сульфата бария, который по какой-то причине захватил часть имевшегося в растворе ^{89}Sr.

---

* Рисунки см в Приложении в конце книги.

Примерно через 80 сут после начала измерения препарата ^{140}Ba в нем практически полностью распадается и скорость счета будет определять лишь присутствие более долгоживущей примеси. С этого момента график изменения скорости счета характеризуется прямой линией с наклоном, соответствующим периоду полураспада ^{89}Sr. Если выявившийся прямолинейный участок экспериментальной кривой, экстраполировать до пересечения с осью ординат (точка «а» на рис. 1), можно получить значение логарифма скорости счета и, следовательно, самой скорости счета (A_1) примеси. Вычтя из скорости счета препарата в начальный момент времени (A) скорость счета примеси (A_1), получим значение скорости счета короткоживущего компонента в препарате ($A—A_1$) в начальный момент времени. Нужно, однако, проверить, не загрязнен ли короткоживущий компонент еще каким-либо изотопом. Для этого следует построить в полулогарифмических координатах график уменьшения ее скорости счета и определить $T_{1/2}$. Выберем на экспериментальной кривой (I) точки a, b, c, d, проведя отрезки, параллельные оси ординат до пересечения с прямой (II), характеризующей скорость распада примеси, определим соответствующие точки a^1, b^1, c^1, d^1. Пусть $a = \lg A_1$, найдем скорость счета примеси в указанных точках A_1, B_1, C_1, D_1. Скорости счета короткоживущего компонента в указанных точках будут равны $A—A_1$, $B—B_1$, $C—C_1$, $D—D_1$. Найдем логарифмы разностей скоростей счета смеси нуклидов и долгоживущего нуклида и построим график «логарифм скорости счета короткоживущего изотопа — время измерения (III). Если получим прямую линию, короткоживущий компонент содержит единственный изотоп, и остается установить, тот ли это изотоп, который нужно было выделить. Для этого следует определить его период полураспада. Если короткоживущий компонент принадлежит нужному изотопу, рассчитывают его активность в препарате, умножая скорость счета (например, A_1) на коэффициент, связывающий ее с активностью. Для расчета активности можно выбрать любую точку на прямой (III) и ввести поправку на распад изотопа за время, прошедшее от момента его выделения из пробы (или от момента отбора пробы) до момента измерения активности.

В случае анализа долгоживущих изотопов такую проверку радиохимической чистоты можно выполнить измерением слоя половинного поглощения β-частиц изотопа в алюминии, характеризующего максимальную энергию β-спектра изотопа,

являющуюся одной из основных его характеристик. Для определения слоя половинного поглощения препарат располагают как можно дальше от счетчика и измеряют его скорость счёта сначала без алюминиевой фольги, а затем с экранами из алюминиевой фольги, помещаемыми вплотную к счетчику. После каждого измерения скорости счета увеличивают толщину экрана, и результаты измерений откладывают на графике, построенном в координатах «логарифм скорости счета — толщина алюминиевой фольги» (в мг/см^2). В результате получают график, аналогичный графику изменения активности со временем. Однако такой график, в зависимости от активности препарата и, следовательно, времени, необходимого для каждого измерения скорости счета, может быть построен за несколько минут или часов.

Толщину алюминиевой фольги следует увеличить так, чтобы добавление каждого нового экрана приводило к достоверному уменьшению скорости счета. Например, при проверке радиохимической чистоты ^{90}Y, испускающего очень жесткие β-частицы ($E_{макс}$ = 2,2 МэВ), слой половинного ослабления в алюминии равен 150 мг/см^2, поэтому после измерения скорости счета без экрана нет смысла измерять ее со слишком тонким экраном. Достаточно увеличить толщину фольги на величину, равную $^1/_3$—$^1/_4$ слоя половинного поглощения. Если в препарате присутствует единственный изотоп с простым β-спектром в координатах «логарифм скорости счета — толщина алюминиевой фольги», получится прямая линия, наклон которой определяет слой половинного ослабления β-частиц в алюминии и, следовательно, максимальную энергию β-спектра. Совпадение найденного значения максимальной энергии β-спектра с табличным значением указывает на то, что выделенный препарат не содержит посторонних изотопов, т. е. радиохимически чист. Если изотоп испускает две (и больше) группы β-частиц, каждая из которых характеризуется своей максимальной энергией, полулогарифмический график изменения скорости счета в зависимости от толщины экрана, будет представлять собой кривую, которую можно разложить на составляющие прямые точно так же, как указано ранее.

Когда выделен короткоживущий изотоп, для проверки его радиохимической чистоты полезно определить и максимальную энергию β-спектра, и период полураспада. В таком случае практически будет исключена возможность ошибки в идентификации изотопа и в определении радиохимической чистоты препарата.

При решении задач радиационной гигиены редко можно встретить пробы со сложным изотопным составом. Поэтому, как правило, бывает достаточно выполнения одной-двух реакций выделения для получения радиохимически чистых препаратов.

Значительно большие трудности возникают в получении химически чистых препаратов, так как анализируемые пробы, как правило, содержат большое количество различных элементов, часто близких по химическим свойствам к добавляемым носителям. Именно из-за трудностей отделения стронция от кальция ^{90}Sr определяют по ^{90}Y, находящемуся в равновесии с материнским изотопом.

В практике радиологических лабораторий может появиться необходимость в определении другого изотопа стронция — ^{89}Sr. Этот изотоп, испуская β-частицы, превращается в стабильное вещество, поэтому остается лишь добиваться количественного разделения стронция, введенного в пробу в качестве носителя и присутствующего в ней кальция.

Через 50 сут после образования продуктов деления отношение активностей ^{89}Sr и ^{90}Sr равно 100, и, следовательно, для определения короткоживущего изотопа можно брать для анализа в 100 раз меньше навески (т. е. например, вместо 500 г хлеба всего 5 г). В такой навеске меньше кальция, и, следовательно, отделить его от стронция легче. Однако ^{89}Sr может появляться во внешней среде и в результате проведения научно-исследовательских работ, при этом его концентрации в подлежащих контролю пробах будут малы. Для его количественного определения потребуются большие пробы, содержащие значительные количества кальция (граммы). В этом случае разделение стронция и кальция становится очень сложной задачей. Сравнение массы выделенного осадка с добавленным количеством носителя не является при этом надежным показателем химического выхода. Так, кларковое содержание кальция в земной коре равно 3,6 масс. %, кларковое содержание стронция $4{,}2 \cdot 10^{-2}$ масс. %. Таким образом, в пробах почвы на каждый грамм кальция можно ожидать 10 мг стронция. Поэтому перед радиохимическим анализом таких проб на содержание ^{89}Sr необходимо сделать их анализ на стабильный стронций, например методом фотометрии пламени, и далее ввести в пробу необходимое количество носителя.

Удовлетворительной очистки стронция от кальция достигают многократным повторением одной и той же операции

или чередованием разных операций. Например количество перекристаллизаций нитрата стронция зависит от исходного отношения кальция и стронция в пробе. Чем оно выше, тем больше необходимо перекристаллизаций. Абсолютно не содержащий кальция препарат стронция получить очень сложно. Как правило, вполне достаточно получить препарат, примесь кальция в котором не превышает 1%. В этом случае ошибка определения химического выхода изотопа (весовым методом) также не превысит указанной величины и будет мала по сравнению со всеми другими ошибками (в первую очередь, с ошибкой измерения активности). Положим, что исходное отношение количеств кальция и стронция (носителя) в пробе 50 : 1, коэффициент очистки при нитратном осаждении 100. В таком случае для получения препарата стронция, содержащего 1% кальция, потребуется два переосаждения осадка нитрата стронция

$$\frac{50}{10^{-2}} = (10^2)^n \; ; \; n = 2.$$

Однако практически коэффициент очистки зависит от многих часто неконтролируемых условий, поэтому в каждом конкретном случае химическая чистота препарата должна быть проверена. Проверка химической чистоты основана на том, что по мере отделения неактивных примесей удельная активность препарата (имп./мин/мг) должна увеличиваться. Когда препарат полностью освободится от примесей, его удельная активность будет оставаться постоянной. Для того, чтобы проследить за ходом очистки стронция от кальция, из каждых выделенных кристаллов нитрата стронция берут одно и то же количество (например 40 мг) на измерение скорости счета. Результаты используют для построения графика в координатах «скорость счета — число перекристаллизаций». Надежность такого определения химической чистоты зависит от точности взвешивания кристаллов и, главное, от точности измерений радиоактивности. Для обнаружения 1% примеси активность нужно измерить с погрешностью, не превышающей 1%. При малых скоростях счета нет смысла в достижении 1% точности определения химического выхода, так как погрешность измерения активности будет больше; можно ограничиться 3% точностью.

Добиваться хорошей химической очистки препарата необходимо только в том случае, когда химический выход изотопа определяют весовым методом. Чтобы избежать этой труд-

ной работы определение химического выхода делают методом фотометрии пламени, спектрографическим либо любым другим методом, в котором примесь не мешает количественному определению носителя. В этом случае очистка значительно упрощается, и ее главной целью становится получение препарата, близкого по массе тому, для которого отградуирована установка для измерения β-активности. Пусть, например, коэффициент связи скорости счета и активности получен для препарата стронция массой 50 мг. При определении химического выхода стронция методом фотометрии пламени нужно выделить препарат массой 50 мг, который может состоять, например, из 25 мг нитрата кальция и 25 мг нитрата стронция. Самопоглощение β-частиц в таком препарате практически равно самопоглощению в препарате чистого стронция. Присутствие кальция в препарате не помешает определению этим методом стронция и не внесет ошибки в вычисление химического выхода.

4.1.6. Определение химического выхода изотопа

В радиохимическом анализе носители вводят в пробы не только для того, чтобы сделать возможным осуществление реакций соосаждения, но и для контроля полноты выделения изотопа. Следует помнить, что в процессе подготовки пробы к анализу и операций по отделению радиоизотопа от примесей происходят его неконтролируемые потери. Количество изотопа, прошедшее через весь анализ и измеренное по его радиоактивности, составляет лишь некоторую долю от первоначального. Для определения значения этой доли в пробу на самом первом этапе ее обработки добавляют известное количество носителя. После проведения анализа измеряют его оставшееся количество. Отношение количества носителя, измеренного на выходе, к количеству, добавленному в пробу, дает величину химического выхода данного изотопа.

Для определения весовых количеств изотопов, обычно присутствующих в пробах, выполним простой расчет. Пусть активность ^{90}Sr в пшенице равна $200 \cdot 10^{-12}$ Ки/кг, и для анализа взято 0,5 кг зерна. Активность ^{90}Sr в пробе равна, таким образом, $100 \cdot 10^{-12}$ Ки. Отсюда скорость распада ^{90}Sr в пробе $2{,}2 \cdot 10^{12} \cdot 100 \cdot 10^{-12} = 220$ расп./мин.

Зная число распадов в минуту и постоянную распада (или $T_{1/2}$) ^{90}Sr, найдем число атомов ^{90}Sr в препарате

$$N = \frac{A}{\lambda} = \frac{AT}{0{,}693} = \frac{220 \cdot 30 \cdot 360 \cdot 2460}{0{,}7} = 5 \cdot 10^9$$

В 1 г-атоме любого элемента содержится $6{,}06 \cdot 10^{23}$ атомов. Следовательно, в нашем препарате содержится

$$90 \text{ г} — 6{,}06 \cdot 10^{23} \text{ атомов}$$
$$x — 5 \cdot 10^9 \text{ атомов}$$

$$x = \frac{5 \cdot 10^9 \cdot 90}{6{,}06 \cdot 10^{23}} = 76 \cdot 10^{-14} \text{ г } ^{90}Sr.$$

Такого количества стронция в растворе недостаточно для достижения произведения растворимости даже наиболее труднорастворимого соединения. Правда, в любой пробе всегда присутствует значительно большее (по сравнению с этим) количество стабильного стронция, но и его, как правило, недостаточно для осуществления реакции осаждения.

Наиболее часто для определения химического выхода изотопа применяют весовой метод, так как проще всего измерить радиоактивность твердых препаратов.

Выход радиоактивного изотопа определяют не только выходом носителя. В некоторых случаях можно воспользоваться другим радиоактивным изотопом того же элемента. Так, например, для контроля выделения ^{90}Sr и ^{89}Sr из проб применяют нообразующийся при делении радиоактивный изотоп ^{85}Sr. В отличие от первых двух изотопов ^{85}Sr не является β-излучателем. Его ядро, захватывая орбитальный электрон, превращается в ^{85}Rb, который переходит в основное состояние, испуская γ-кванты с энергией 0,513 МэВ, очень удобные для измерения γ-счетчиком. Если носитель стронция пометить ^{85}Sr, ввести в анализируемую пробу и выделить из нее, то химический выход присутствующих в пробе изотопов стронция можно определить сравнением γ-активности полученного препарата с γ-активностью введенного носителя.

Для определения химического выхода бария удобно воспользоваться его радиоактивным изотопом — ^{133}Ba. В любом случае радиоактивный изотоп, вводимый для определения химического выхода, должен первоначально отсутствовать в анализируемой пробе и его излучение не должно мешать измерению активности определяемого изотопа. Особенно ценным метод радиоактивных индикаторов становится в тех

случаях, когда определяемый изотоп не имеет стабильных изотопов. Укажем несколько примеров определения химического выхода радионуклидов с использованием радиоактивных индикаторов.

В практической работе радиологических групп может возникнуть необходимость определения ^{232}Th. Как правило, он определяется как стабильный микроэлемент. Однако, никогда не может быть уверенности в том, что выход тория равен 100%. Чтобы проконтролировать выход тория, необходимо ввести в анализируемую пробу изотоп тория — ^{234}Th — β-излучатель, образующий в результате α-распада ^{238}U. ^{234}Th имеет $T_{1/2}$ = 24 сут. Сам он испускает неудобные для измерения β-частицы (*0,2 МэВ — 80% и 0,1 МэВ — 20%*), но быстро приходит в равновесие с дочерним ^{234}Ra, у которого $T_{1/2}$ = = 1,18 мин. Этот нуклид испускает жесткие β-частицы с максимальными энергиями 2,3 МэВ (80%), 1,5 МэВ (13%) и 0,6 МэВ (7%). ^{234}Th может быть легко получен из любой соли урана. Проще всего выделить его на гидроокиси железа по схеме

$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
$+ H_2O$
Раствор + 20 мг Fe^{3+}
$+ (NH_4)_2CO_3$

↓ Осадок
$Fe(OH)_3$
(Th—234)
↓ 2н. HCl
~ 15 мл
Раствор
$+ H_2O$ до 100 мл → Фильтрат, карбонатный комплекс урана (остаток)
$+ (NH_4)_2CO_3$
↓ Осадок
$Fe(OH)_3$
(Th—234)
↓ +2 н. HCl
Раствор индикатора,
^{234}Th

→ Фильтрат, карбонатный комплекс урана

В относительно старой (150 сут) соли урана существует равновесие между ^{238}U и ^{234}Th. Г-атом урана (238 г) содержит $6{,}06 \cdot 10^{23}$ *атомов урана, а 1 г урана содержит*

$$238 — 6{,}06 \cdot 10^{23}$$
$$1 — x$$
$$x = 2{,}55 \cdot 10^{21} \text{ атомов.}$$

Активность 1 г ^{238}U равна

$$A = 2{,}55 \cdot 10^{21} \frac{0{,}693}{4{,}49 \cdot 10^{9} \cdot 360 \cdot 24 \cdot 60} = 7{,}6 \cdot 10^{5} \text{ расп./мин}$$

Таким образом, 1 г урана вполне достаточно для получения количества ^{234}Th, необходимого для проведения 10 анализов на торий. В раствор пробы до начала химической обработки нужно ввести раствор радиоактивного индикатора тория с точно известной активностью. После колориметрического определения выделенный из пробы торий можно осадить на гидроокиси железа, измерить β-активность осадка и, сравнив ее с введенной в пробу, определить химический выход тория. Использование индикатора позволяет не добиваться количественного выделения тория из пробы, поскольку результат колориметрирования может быть исправлен на химический выход.

Нужно отметить, что введенный в пробу радиоактивный индикатор не мешает колориметрическому (и любому другому) определению тория, так как весовое количество ^{234}Th несоизмеримо меньше чувствительности, например торонового метода определения тория, которая равна 10^{-8} г тория.

Для контроля полноты выделения ^{226}Ra, ^{224}Ra используют β-излучающий изотоп радия — ^{228}Ra, который получают из какой-либо соли тория, приготовленной не менее 7 лет тому назад. ^{228}Ra образуется в результате α-распада ^{232}Th, его $T_{1/2} = 6{,}7$ года, испускает β-частицы с очень мягкой энергией (~ 0,053 МэВ) и превращается в ^{228}Ac, испускающий жесткие β-частицы с максимальными энергиями спектров 2,18 МэВ (10%), 1,85 МэВ (9%), 1,73 МэВ (7%), 1,15 МэВ (53%), 0,66 МэВ (8%) и 0,46 МэВ (13%) и $T_{1/2} = 6{,}13$ ч. Накопление дочернего ^{228}Ac в материнском ^{228}Ra описывают уравнением

$$A_{Ac} = A_{Ra}[1 — \exp(-\lambda_{Ac} t)],$$

где t — время, прошедшее с момента отделения актиния от радия.

Из этого уравнения следует, что, строго говоря, активность дочернего изотопа никогда не может быть равна активности материнского изотопа, так как при

$$\frac{A_{Ac}}{A_{Ra}} = 1;\ \exp(-\lambda_{Ac} t) = 0; \quad \lambda t = \infty.$$

Практически считают равновесной смесь, в которой указанное отношение мало отличается от единицы и, например, равно 0,999. Такое отношение будет наблюдаться через 61 после отделения ^{228}Ac от ^{228}Ra.

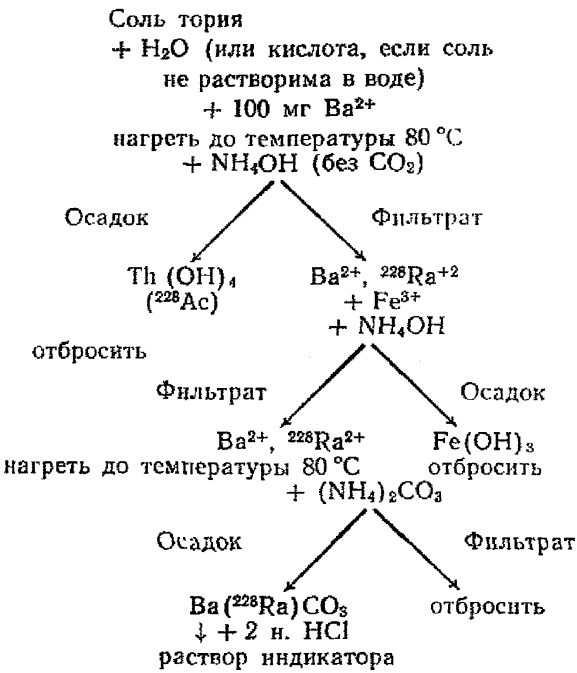
$$\frac{A_{Ac}}{A_{Ra}} = 0{,}999 = \left[1 - \exp\left(-\frac{0{,}693t}{T_{Ac}}\right)\right],$$

$$-0{,}001 = -\exp\left(-\frac{0{,}693t}{T_{Ac}}\right),$$

$$\lg 0{,}001 = -\frac{0{,}693t}{T_{Ac}} \lg \exp;$$

$$t = \frac{6{,}13 \cdot 3{,}00}{0{,}693 \cdot 0{,}43} = 61 \text{ ч}.$$

Измерив β-активность радия через 61 ч после выделения препарата из пробы и сравнив ее с β-активностью введенного в пробу перед анализом ^{228}Ra, можно определить долю выделенного из пробы радия, т. е. его химический выход. Как известно, в любой пробе есть ^{226}Ra и ^{228}Ra. Однако в качестве индикатора следует добавить столько ^{228}Ra, чтобы имеющийся в пробе изотоп не помешал определению химического выхода. Можно показать, что активность 1 мг природного тория и равновесного с ним ^{228}Ra равна 245 расп./мин. Как правило, активность тория (и ^{228}Ra) в природных пробах значительно меньше. Добавив в анализируемую пробу 24 500 расп./мин ^{228}Ra можно снизить погрешность определения химического выхода радия до 1%. ^{228}Ra можно получить из соли ^{232}Th по схеме



Поскольку активность 1 мг тория и равновесного с ним ^{228}Ra, равна 245 расп./мин, для приготовления индикатора на 10 проб нужно выделить ^{228}Ra из 1 г тория. Пусть в лаборатории имеется сульфат тория $Th(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Молекулярная масса этого соединения равна 532. В 2,3 г сернокислой соли содержится 1 г тория.

Для определения активности полученного раствора индикатора нужно отобрать в три стакана по 1/100 раствора, разбавить 0,5 н. соляной кислотой до 25 мл, ввести носитель радия — барий — в количестве 100 мг в пересчете на $BaSO_4$, нагреть растворы до кипения и осадить горячей 5% серной кислотой сульфат бария. Осадок отфильтровать, высушить и прокалить до постоянной массы при температуре 900 °С. Поместить осадок на алюминиевую подложку, смочить спиртом и оставить для накопления ^{228}Ac на 60 ч. Через 60 ч (или больше, так как далее активность не будет изменяться) из-

мерить скорость счета на торцовом β-счетчике. Затем измерить исходный раствор в точно таких же условиях. Тогда для определения химического выхода не нужно будет рассчитывать активность проб, и можно ограничиться сравнением скоростей их счета (в имп./мин). Торий, из которого выделен ^{228}Ra, так же как и уран, из которого выделен ^{234}Th, нужно сохранить, так как в нем через определенное время снова накопится дочерний изотоп. В случае урана 50% максимально возможного количества ^{234}Th накопится через 24 сут после первого отделения, а в случае тория такая же доля ^{228}Ra накопится лишь через 6,7 года.

Когда у какого-либо элемента нет изотопов, различающихся типом излучения, для использования метода меченых атомов при определении химического выхода необходима более сложная аппаратура, такая как α- или γ-спектрометры. Например, одним из важнейших остеотропных изотопов является ^{210}Po. Основной недостаток существующих методов его определения (электрохимическое осаждение на платину, возгонка в вакууме, самопроизвольное осаждение на серебро, никель и медь) — отсутствие возможности контроля полноты выделения, что всегда вызывает неуверенность в результатах анализа. Все радиоактивные изотопы полония являются α-излучателями. Однако, если измерение α-активности производить с помощью α-спектрометра, можно в качестве индикатора полноты выделения ^{210}Po воспользоваться ^{209}Po, энергия α-частиц которого (4,877 МэВ) отличается от энергии α-частиц ^{210}Po (5,298 МэВ). Для α-спектрометрии должны быть изготовлены тонкослойные препараты.

Для контроля полноты выделения ^{210}Po из некоторых *проб (растительности, мяса, костей, морской и пресной воды)* можно использовать радиоактивный изотоп элемента — аналога полония — теллура. Наиболее удобен для этой цели ^{127m}Te. Переходя из возбужденного состояния в основное с $T_{1/2}$ = 105 сут, он превращается в ^{127}Te. Последний, испуская β-частицы с максимальной энергией 0,7 МэВ, переходит в стабильный изотоп йода

$$^{127m}Te \xrightarrow[105\ \text{сут}]{\text{И. П.}} {}^{127}Te \xrightarrow[9{,}3\ \text{ч}]{\beta^-} {}^{127}I\ \text{стаб.}$$

В условиях самопроизвольного выделения ^{210}Po из солянокислого раствора пробы на никелевую фольгу следовые количества теллура ведут себя подобно полонию. Скорости выделения полония и теллура на фольгу одинаковы.

Возможность использования радиоактивного изотопа теллура для контроля полноты выделения ^{210}Po на фольгу из серебра и меди не проверена.

4.1.7. Приготовление растворов носителей

Все растворы носителей, имеющиеся в лаборатории, должны быть либо солянокислыми, либо азотнокислыми и не должны содержать других анионов, например SO_4^{2-}. Приготовление растворов носителей рассмотрим на примере иттрия. Пусть в лаборатории имеется сернокислая соль иттрия $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (большинство солей иттрия кристаллизуется со значительным количеством воды). Сульфат иттрия, как и его хлорид и нитрат, хорошо растворим в воде. Пусть все растворы носителей в лаборатории азотнокислые. В каждую пробу необходимо добавить столько иттрия, чтобы при 100% *химическом выходе получилось в конце анализа* 60 мг окиси иттрия (Y_2O_3). Приготовим раствор носителя на 1000 анализов. Следовательно, в растворе должно быть столько иттрия, чтобы из него можно было получить 60 мг · 1000 = = 60 г Y_2O_3. Молекулярная масса сульфата иттрия равна 608, а окиси иттрия — 224. Для того, чтобы из иттрия, имеющегося в растворе, можно было получить 60 г окиси иттрия, нужно растворить

$$60 \text{ г } \frac{608}{224} = 159 \text{ г сульфата иттрия.}$$

Схема приготовления азотнокислого раствора носителя иттрия: 150 г $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O + H_2O + HNO_3$ до pH 2

Нагревание до полного растворения соли

$+ NH_4OH$

Осадок: $Y(OH)_3 + H_2O$ Осадок $Y(OH)_3 + 2$ н. HNO_3

Фильтрат: SO_4^{2-}

Фильтрат: SO_4^{2-}

↓

Раствор разбавить 2 н. HNO_3 до 1 л

Однако концентрация иттрия в растворе должна быть установлена более точно. Для этого в пять чистых стаканов емкостью 100 мл отбирают по 1 мл приготовленного раствора и разбавляют водой до 50 мл. Нагревают до температуры 80 °С и аммиаком осаждают гидроокись иттрия, приливая его до полноты осаждения (до pH 9). Не охлаждая, отфильтровывают осадки через беззольные фильтры «белая (красная) лента», тщательно перенося их со стенок стаканов с помощью горячей воды. Высушивают осадки в воронках при температуре 105 °С и переносят в фарфоровые тигли, заранее прокаленные до постоянной массы в муфельной печи и хранящиеся в эксикаторе. Тигли с осадками помещают в холодную муфельную печь, включают ее, установив терморегулятор на максимальную температуру (обычно около 1000 °С). Через 1 ч после того, как печь максимально разогреется, тигли вынимают и помещают в эксикатор. После охлаждения до комнатной температуры их взвешивают и снова помещают в муфельную печь на 0,5 ч. Вынимают из печи, помещают в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры и снова взвешивают. Если масса тиглей с осадками в результате второго прокаливания не изменилась, вычисляют массу каждого осадка, вычитая из массы тигля с осадком массу пустого тигля, установленную ранее. Таким образом получают пять значений массы осадков, которые не должны отличаться друг от друга больше, чем на 1%. Вычисляют среднее арифметическое значение, которое считают точной концентрацией, «титром», иттрия в растворе. На колбу наклеивают полоску лейкопластыря, на котором делают надпись: «Титр Y_2O_3 = = 60 мг/мл. Приготовлен 20.02.79 г.». Если после второго взвешивания масса осадка уменьшилась, нужно прокаливать третий раз и т. д. до установления постоянной массы с точностью до двух единиц в четвертом знаке, как обычно принято в аналитической химии.

Все мерные колбы с растворами носителей должны быть закрыты резиновыми пробками соответствующих размеров. Из-за плохой шлифовки притертых пробок закрывать ими колбы с растворами носителей не рекомендуют. Титры растворов носителей нужно проверять два раза в год.

4.1.8. Чувствительность и точность радиохимического анализа

Чувствительность радиохимического метода определяют минимальной активностью изотопа, которую можно достовер-

но измерить на данной установке. Нижний уровень активности $A_{мин}$, который может быть измерен на установке при заданной скорости счета фона $N_ф$, времени измерения t и относительной среднеквадратичной погрешности измерения δ, определяют выражением

$$A_{мин} = \frac{1 + \sqrt{1+8\,N_ф t\delta^2}}{2t\delta^2} K, \text{ Ки},$$

где K — коэффициент перехода от скорости счета к активности.

При оценке точности результатов анализа необходимо учесть погрешности, возникающие на всех стадиях радиохимического анализа. Систематические погрешности складываются из:

— относительной погрешности определения химического выхода $\delta_р$. В случае выделения изотопа без носителя включается относительная погрешность выхода изотопа, найденная в предварительных экспериментах;

— *относительной погрешности градуировки прибора*, $\delta_к$, суммирующейся из паспортной погрешности определения активности эталона, погрешности при отборе аликвотной части раствора и погрешности измерения активности эталонного раствора.

Среднеквадратическую погрешность измерения определяют по формуле

$$\delta = \frac{100}{N_0}\sqrt{\frac{N}{t} + \frac{N_ф}{t_ф}},$$

где N_0 — скорость счета препарата за вычетом фона, *имп./мин*; N — *скорость счета препарата с фоном, имп./мин*; t — время измерения препарата с фоном, мин; $N_ф$ — скорость счета фона, имп./мин; $t_ф$ — время измерения фона, мин. Она зависит от времени измерения и не должна превышать 30%. Общую погрешность, $\delta_{общ}$, анализа рассчитывают по формуле

$$\delta_{общ} = \sqrt{\delta_к^2 + \delta_р^2 + \delta^2}.$$

4.2. Подготовка проб к радиохимическому анализу

4.2.1. Пробы природных и сточных вод

Пробы природных и сточных вод с концентрацией радиоизотопов $1 \cdot 10^{-7}$ Ки/л и выше подвергают радиохимическому

анализу без предварительного концентрирования. Пробы воды с концентрацией радиоизотопов $1 \cdot 10^{-8}$ Кн/л и ниже концентрируют различными способами. Выбор способа концентрирования зависит от свойств определяемых изотопов. В настоящее время для этих целей используют следующие методы: выпаривание, соосаждение, ионный обмен, электродиализ. Применяют также комбинации этих методов. Пробы воды, содержащие взвешенные вещества, берут для анализа после фильтрования. Взвешенные вещества высушивают и озоляют вместе с фильтром в муфельной печи, после чего обрабатывают соляной или азотной кислотой и переводят в раствор при нагревании.

Выпаривание. В отобранную для анализа и подкисленную азотной или соляной кислотой пробу воды (как правило от 10 до 100 л) добавляют носители тех радиоактивных изотопов, которые должны быть в ней определены. Пробу частями выпаривают в 2—5-л стаканах до минимального объема (т. е. до выпадения осадка) на электрических и газовых плитах. При определении радиоактивных изотопов йода воду не подкисляют при отборе пробы, а подщелачивают перед выпариванием.

Соосаждение. Обычно для концентрирования ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{226}Ra, ^{210}Pb, радиоизотопов тория используют метод соосаждения их с гидроокисью железа и карбонатами щелочноземельных металлов. К 100 л воды (обычно в четырех бутылях емкостью по 25 л) прибавляют несколько граммов (по 1 г на каждую бутыль) кальция и железа в виде растворов их солей. Подщелачивают воду (NH_4OH, NaOH или KOH) до полного осаждения гидроокиси железа и приливают насыщенный раствор карбонатов щелочных металлов или аммония до полного осаждения кальция. После оседания осадка на дно сосуда (через 1—2 сут) жидкость аккуратно сливают или сифонируют. Остатки жидкости с осадком сливают в большой химический стакан и отфильтровывают осадок через бумажный фильтр. Для концентрации ^{137}Cs из воды используют метод соосаждения с ферроцианидом никеля (с. 155). Наиболее часто используют метод совместного соосаждения ^{90}Sr и ^{137}Cs из одной пробы. Для этого пробу воды объемом 20—100 л помещают в соответствующие емкости, вносят носители стронция (100 мг) и цезия (50—100 мг в зависимости от объема пробы) и последовательно приливают 17 мл 0,1 н. раствора азотнокислого никеля и 23 мл 0.1 н. раствора ферроцианида натрия (на каждые 20 л пробы). Затем добавляют

раствор $CaCl_2$ и кристаллическую соду Na_2CO_3 из расчета 2 г и 20 г на 20 л пробы соответственно. Пробу тщательно перемешивают, проверяют на полноту осаждения и оставляют на ночь для коагуляции осадков. Отстоявшийся раствор декантируют, осадок отделяют центрифугированием. Карбонаты щелочноземельных элементов растворяют в 4 н. азотной кислоте и отделяют от оставшегося в осадке ферроцианида никеля фильтрованием.

В фильтрате после накопления дочерного ^{90}Y определяют ^{90}Sr (с. 124), а в осадке ферроцианида никеля определяют ^{137}Cs (с. 155).

Ионный обмен. Метод ионообменного концентрирования *особенно удобен при определении* ^{90}Sr *в природной воде. Для* этого используют катионит любой марки. Широкое распространение получил монофункциональный сильнокислотный катионит КУ-2, обладающий хорошими кинетическими свойствами, которые позволяют проводить операции концентрирования с меньшей затратой времени. Статическая обменная емкость этого катионита составляет 4,3—5,1 мг-экв./г и мало зависит от pH пробы.

Перед концентрированием готовят катионит, промывая его раствором 6 н. HCl до отрицательной реакции на ионы железа (реакция с роданидом аммония) и водой до отрицательной реакции на ионы хлора (реакция с азотнокислым серебром). Затем 150—300 г катионита с размером зерен 0,25—1 мм помещают в стакан, добавляют дистиллированную воду и содержимое стакана переносят в стеклянную колонку. Длина рабочей части колонки равна 60 см, внутренний диаметр — 3 см.

Через подготовленный таким образом катионит пропускают 10—100 л исследуемой воды со скоростью 2—3 л/ч. Десорбцию ^{90}Sr осуществляют 2 л 6 н. HCl. Полученный солянокислый раствор выпаривают почти досуха, разбавляют дистиллированной водой и осаждают карбонаты щелочноземельных элементов.

После концентрирования осадки растворяют в азотной или соляной кислоте и определяют ^{90}Sr по ^{90}Y любым из изложенных ниже методов.

Электродиализ. Для концентрирования этим методом используют прибор, состоящий из выпрямителя и электродиализатора. Выпрямитель питается от сети переменного тока. Автотрансформатор дает возможность регулировать выходное напряжение от 0 до 150 В. В электрическую схему

прибора (рис. 3) включены также амперметр (A) и вольтметр (V), позволяющие следить за режимом работы электродиализатора.

Электродиализатор представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд емкостью около 15 л. Внутри сосуда расположен платиновый анод следующей конструкции: на стеклянный каркас, представляющий собой куб со стороной 20 см, намотана платиновая проволока диаметром 0,3 мм в десять рядов с шагом между витками ~ 10 мм. Внутрь анода помещают целлофановый мешок с платиновым сетчатым катодом (6,5 × 6,5 см). Сверху электродиализатор покрывают крышкой из плексигласа, на которой крепят катодную ячейку. Перед началом электродиализа проводят следующие подготовительные процедуры. Из целлофана склеивают мешок размером 12 × 15 см, используя насыщенный водный раствор хлористого цинка. Мешок высушивают под прессом в течение 4 ч, вымачивают в дистиллированной воде 10 ч и, наконец, промывают водой. После указанной обработки мешок может быть использован для электродиализа.

Концентрирование ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{137}Cs *с помощью электродиализа.* Объем воды должен составлять 10 л*. К анализируемой пробе добавляют по 50 мг носителей стронция и цезия, взятых в виде растворов их солей. Если вода содержит взвешенные частицы, ее фильтруют.

Анализируемую пробу воды помещают в электролитическую ванну. В целлофановой мешок наливают 150 мл дистиллированной воды, опускают туда платиновый сетчатый катод и укрепляют его так, чтобы он не касался целлофановой пленки. Мешок помещают в электролитическую ванну, причем плоскость сетчатого катода должна располагаться в диагональной плоскости анода, после чего на электроды подают напряжение 150 В и ведут электродиализ в течение 1 ч при силе тока в электролите не выше 3 А. При электродиализе температура воды в ванне поднимается до 60—70 °С. По истечении указанного периода выключают электрический ток, содержимое мешка выливают в стакан. Мешок изнутри и платиновый катод обмывают концентрированной азотной кислотой, которую присоединяют к содержимому стакана.

---

* Для установления содержания ^{90}Sr в дождевой или снеговой воде достаточно 10-л порции воды. При анализе водопроводной воды на ^{90}Sr общий объем пробы должен составлять 20—100 л, т. е. необходимо провести 2—10 последовательных концентрирования.

При электродиализе достигается концентрирование стронция и цезия и очистка их от радиоактивных изотопов редких земель, циркония и рутения. Определение стронция и цезия в растворе производят любым описанным ниже методом.

4.2.2. Пробы почвы

Усредненную пробу почвы растирают в ступке до порошкообразного состояния, прокаливают при температуре 300—400 °С. Если необходимая для анализа навеска пробы составляет больше 20 г, из нее извлекают радиоактивные изотопы выщелачиванием горячей 6 н. HCl, которое выполняют следующим образом. В навеску почвы, помещенную в жаростойкий химический стакан, вносят половину необходимого количества носителей определяемых изотопов. Осторожно (во избежание резкого вспенивания пробы) приливают такое количество раствора 6 н. HCl, чтобы над почвой оставался достаточный объем кислоты. Нагревают, перемешивая, до кипения и кипятят 30—60 мин, доливая воду для сохранения постоянного объема. Нерастворившемуся остатку почвы дают осесть на дно стакана и отфильтровывают надосадочную жидкость через бумажный фильтр, не перенося осадок на фильтр. К остатку в стакане приливают горячую воду в количестве $^1/_2$ объема кислоты, кипятят 15 мин, декантируют водный раствор через тот же фильтр. К остатку в стакане добавляют вторую половину носителей и 6 н. HCl в таком же количестве как прежде. Нагревают и кипятят 30 мин. Выщелачивание 6 н. HCl (без добавления носителей) повторяют столько раз, сколько требуется для того, чтобы последний фильтрат не был окрашен железом. Фильтраты объединяют, остаток почвы отбрасывают.

Навески почвы в пределах 20 г, если это необходимо (в случае анализа на радий, уран, ^{210}Pb, ^{137}Cs) могут быть полностью растворены одним из следующих трех способов.

Способ I. Он основан на образовании летучего четыреххфтористого кремния. Для этого прокаленную в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 1 ч пробу почвы помещают в платиновую чашку, вносят растворы носителей, смачивают водой и разлагают смесью 5 мл плавиковой кислоты и 10 мл азотной кислоты при нагревании на песчаной бане до получения сухого остатка. Операцию повторяют несколько раз в зависимости от навески почвы (1 г — 3—5 раз; 2 г — 6—10 раз и т. д.) до полного разложения остатка. Затем при-

ливают 10 мл концентрированной азотной или соляной кислоты и выпаривают досуха. Эту операцию выполняют 3—5 раз до полного удаления из пробы иона фтора.

Способ II. Смешивают навеску почвы в платиновом (железном или никелевом) тигле с 5-кратным количеством мелкорастертого NH_4F и нагревают в муфельной печи при температуре 400 °С до полного разложения фтористого аммония. При определении полония температура не должна превышать 180 °С. Охлаждают и повторяют операцию разложения с фтористым аммонием 2—5 раз. $SiO_2 + 4NH_4F \rightarrow \uparrow SiF_4 + 4NH_3 + 2H_2O$. Остаток переносят в термостойкий стакан и растворяют в 100 мл концентрированной азотной кислоты при кипячении в течение 2 ч, добавляя по мере упаривания азотную кислоту. Если осадок неполностью растворился, то его отделяют центрифугированием, промывают дистиллированной водой, помещают в платиновую чашку и повторяют операцию разложения с фтористым аммонием.

Способ III. Он состоит в переведении в раствор проб грунта. При определении в пробах грунта радиоизотопов ^{54}Mn, ^{56}Mn, ^{59}Fe, ^{57}Co, ^{60}Co, ^{65}Zn, ^{152}Eu, ^{154}Eu, ^{155}Eu, ^{182}Ta, ^{95}Zr и ^{97}Zr проводят кислотное разложение грунта.

Пробу грунта (в зависимости от ее удельной активности) массой 0,2—3,0 г помещают в фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при температуре 400—500 °С в течение 30—60 мин. Прокаленную пробу количественно переносят в платиновую или тефлоновую чашку. В пробу вносят 1—2 мг носителя определяемого изотопа и заливают 20 мл плавиковой и 4 мл азотной кислот. Смесь при постоянном помешивании упаривают досуха. Обработку плавиковой и азотной кислотами повторяют 5—10 раз до полного удаления кремнекислоты. Затем остаток дважды упаривают досуха с 10 мл азотной кислоты и дважды с 10 мл воды. Сухой остаток, в зависимости от определяемого изотопа, растворяют в азотной, соляной или серной кислотах той нормальности, которая указана в методике определения соответствующего радиоизотопа.

При определении радиоизотопов марганца и европия кислотное разложение пробы может быть заменено сплавлением пробы с перекисью натрия. При этом навеску пробы грунта или золы растений увеличивают до 10 г.

Навеску пробы в фарфоровом тигле прокаливают в муфельной печи при температуре 400—500 °С, затем количественно переносят в железный тигель. В пробу вносят носитель

определяемого изотопа: марганец — 100—150 мг, лантан (носитель для европия)—80—100 мг (в пересчете на металл). Пробу высушивают, смешивают с 3—5-кратным по массе количеством фтористого аммония и нагревают при температуре 400—500 °С до прекращения выделения белых паров кремнефтористоводородной кислоты. Отгонку кремнекислоты можно проводить в муфельной печи, но лучше — на газовой горелке. Тигель с пробой охлаждают, остаток смешивают с 3—5-кратным количеством фтористого аммония. Операцию отгонки кремнекислоты повторяют 5—8 раз. Остаток после полного удаления кремнекислоты смешивают с 10-кратным по отношению к остатку количеством перекиси натрия и сплавляют на газовой горелке при температуре 800—900 °С до получения однородного сплава. Расплавленную пробу быстро выливают из тигля в железную чашку. Охлажденный плав переносят в жаростойкий стакан и заливают небольшим количеством воды. Остатки плава из тигля и чашки водой смывают в стакан. К растворенному в воде плаву при определении радиоизотопов европия осторожно, во избежание разбрызгивания, добавляют концентрированную соляную кислоту до образования прозрачного раствора, а при определении радиоизотопов марганца 3 н. серную кислоту. Нерастворившуюся окалину от железных тиглей отбрасывают. Из раствора выделяют радиоизотопы нижеуказанными методами.

4.2.3. Пробы растительности и пищевых продуктов

Навеску пробы помещают в сушильный шкаф и высушивают при температуре 100—120 °С. Сухую пробу переносят в фарфоровые чашки и нагревают на электроплитке до полного обугливания. Пересыпают в фарфоровые тигли или чашки меньшего размера и помещают в муфельную печь для озоления при температуре 400 °С. Золу растворяют в горячей 2 н. HCl. Нерастворившийся остаток (при необходимости) переводят в раствор аналогично пробам почвы (с. 92).

Подготовка проб пищевых продуктов животного происхождения происходит следующим образом. Мясо и мышцы рыбы отделяют от костей, нарезают мелкими кусками, высушивают под инфракрасной лампой, обугливают на электроплитке, затем переносят в фарфоровые тигли небольшими порциями и озоляют при температуре 400—500 °С. Время озоления зависит от величины навески.

Подготовка проб молока при анализе на ^{131}I заключается во введения в пробу молока носителя в виде раствора любого йодида (KI, NaI, NH_4I). Подщелачивают молоко (по фенолфталеину), приливая насыщенный раствор NaOH(KOH). Выпаривают на электроплитке до сухой массы, переносят в фарфоровые чашки, высушивают под лампой. Сухой остаток обугливают на плитке и прокаливают в муфельной печи при температуре 400 °С.

Подготовка проб молока для определения других радиоактивных изотопов состоит в том, что в пробу молока вводят носители определяемых изотопов, подкисляют и дальше готовят пробу, как для определения йода.

Подготовка аспирационных и седиментационных проб к анализу изложена на с. 210.

Подготовка проб костей заключается в их очищении от мышц и хрящей и подсушивании в фарфоровых тиглях в сушильном шкафу. Затем пробы озоляют в муфельной печи при температуре 600—800 °С до получения золы белого цвета.

4.3. Методы определения важнейших радионуклидов

4.3.1. Определение трития (окиси)

Тритий ($^3H_1$ или Т), естественный радиоактивный изотоп водорода, является мягким β-излучателем с максимальной энергией частиц 18 кэВ (средняя энергия 5,7 кэВ). У трития $T_{1/2}=12{,}33$ года, удельная активность 9620 Ки/г.

Наряду с природным тритием во внешнюю среду поступает тритий искусственного происхождения, образующийся в процессе экспериментальных испытаний ядерных устройств, а также при эксплуатации АЭС и предприятий по переработке облученного топлива, вследствие чего увеличиваются фоновые уровни этого радионуклида в биосфере. Значительная потенциальная опасность трития послужила основанием для проведения исследований по изучению содержания его во внешней среде, путем миграции трития по различным экологическим и пищевым цепочкам из окружающей среды в организм человека.

4.3.1.1. В ОБЪЕКТАХ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

Принцип метода. Он основан на выделении водной фазы из почвы, растительности, молока и биосубстратов. Воду

(грунтовую, из поверхностных водоемов, снежного покрова) и выделенную водную фазу подвергают обогащению по тритию и очищают от продуктов деления вакуумной перегонкой с марганцовокислым калием. Определение содержания окиси трития в пробе осуществляют на жидкостном сцинтилляционном счетчике (Tri-Carb Packard модель 3380). Чувствительность метода $5 \cdot 10^{-9}$ Ки/л, погрешность измерения $\pm 10\%$ с достоверностью 95%, если время измерения равно 50 мин.

Реактивы. 1. Марганцовокислый калий.

2. *Жидкий сцинтиллятор ЖС-8 промышленного производства* или сцинтиллятор, приготовленный на основе диоксана с добавками (PPO* — 5 г/л, POPOP** — 0,1 г/л, *сублимированный нафталин — 80 г/л, диоксан*).

Отбор и предварительная обработка проб. 1. Пробы воды (из поверхностных водоемов и подземные воды) отбирают в объеме 0,5—1 л в герметично закрывающиеся стеклянные сосуды с притертыми пробками.

2. Пробы почвы, растительности (травы, зерна) массой 0,5—1 кг отбирают в полиэтиленовые мешки и подвергают предварительной обработке для получения водной фазы, содержащей окись трития. Для этого пробу массой 200—300 г помещают в реактор из нержавеющей стали, который ставят в тигельную печь марки СШОЛ-1,1,6/12-МЗ-У42 и нагревают до температуры 80—100 °С в течение 2—3 ч. Отгонку жидкой фракции проводят под вакуумом. Полученную в результате этого воду собирают в ловушки, охлаждаемые жидким азотом.

Пробы травы, предназначенные для извлечения органически связанной воды, высушивают в сушильном шкафу при температуре 110 °С. По потере массы определяют «свободную» влагу пробы. Сухой остаток помещают в реактор из нержавеющей стали и сжигают при температуре 800—900 °С в шахтной печи. Пары органической части пробы поступают в окислительную кварцевую трубку, заполненную гранулированной окисью меди, предварительно нагретой до температуры 600—700 °С. Образующиеся в результате окисления органической части исследуемых проб водяные пары («конституционная» вода) конденсируют в холодильнике и собирают в ловушке.

3. Пробы мочи у детей собирают в полиэтиленовые канистры, в объеме 0,2—0,5 л, плотно закрывают и сохраняют в холодильнике.

* PPO — 2,5-дифенилоксазол.

** POPOP — 1,4-ди-2 (5-фенилоксазолия) бензол.

4. Овощные культуры перерабатывают с помощью электросоковыжималки для получения жидкой фазы.

5. Пробы молока створоживают на водяной бане и для дальнейшего анализа отбирают сыворотку.

Ход анализа. Из общего объема воды и водных фракций, полученных после предварительной обработки, отбирают аликвоту объемом 10 мл и помещают в перегонный аппарат с прямым холодильником. При определении окиси трития в биосубстратах, овощах, молоке, почве и растительности прибавляют 100—150 мг марганцовокислого калия (до темно-фиолетового цвета) и 25—30 мг маргацовокислого калия при определении его в снеговой воде, подземных водах и водах поверхностных водоемов. Далее пробы дважды дистиллируют. Чтобы обеспечить полноту перехода окиси трития в бидистиллят, перегонку ведут досуха. После подготовки проб к измерению выборочно проводят проверку степени их очистки от других β-, γ-излучателей на малофоновой установке УМФ-3 и γ-спектрометре.

Для измерения пробы на жидкостном сцинтилляционном счетчике в измерительную бескалиевую кювету объемом 20 мл наливают 10 мл сцинтиллятора и 1 мл исследуемой пробы (бидистиллят). Стандартные пробы приготовляют добавлением к 10 мл сцинтиллятора 1 мл калиброванного раствора тритиевой воды известной удельной активности. Фоновую пробу готовят добавлением 10 мл сцинтиллятора к 1 мл воды, не содержащей трития.

Стандартные и фоновые пробы готовят одновременно с основными пробами, чтобы свести к минимуму ошибку измерения.

Время измерения исследуемых проб определяют уровнем содержания в них окиси трития. Оно обычно колеблется в пределах от 5 до 50 мин, эффективность счета равна 33%, фон счетчика 25 имп./мин.

Концентрацию окиси трития в водной фракции исследуемых проб рассчитывают по формуле

$$A = \frac{NC}{N_{ст}},$$

где A — концентрация исследуемой пробы, Ки/мл; N — счет пробы в имп./мин за вычетом фона; $N_{ст}$ — счет стандартной пробы (тритиевой воды) в имп./мин за вычетом фона; C — удельная активность тритиевой воды, используемой для приготовления стандартной пробы, Ки/мл.

4.3.1.2. В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Принцип метода. Он основан на поглощении влаги атмосферного воздуха цеолитом. Выделенную из цеолита воду обогащают тритием вакуумной дистилляцией. Измерение окиси трития проводят на жидкостном сцинтилляционном счетчике (Tri-Carb Packard модель 3380). Чувствительность метода $5 \cdot 10^{-9}$, погрешность измерения ± 10% с достоверностью 95%, если время измерения равно 50 мин.

Реактивы. 1. Калий марганцовокислый.

2. Цеолит NaX или CaX.

3. Жидкий азот.

4. Сцинтиллятор ЖС-8 промышленного производства.

Ход анализа. *Содержание окиси трития в воздухе определяют по результатам анализа проб атмосферной влаги, отбираемой адсорбционным методом.* В качестве сорбента используют цеолит марки NaX или CaX, который предварительно прокаливают в муфеле при температуре 450—500 °С в течение 4 ч для удаления влаги. Обезвоженный цеолит массой 100 г помещают в две кюветы (параллельные пробы), изготовленные из дюралюминия. Время экспонирования — 2—3 ч. Кюветы подвешивают на высоте 1—1,5 м от земли.

В период экспонирования кювет проводят измерения температуры и влажности воздуха, используя психрометр марки МВ-4.

После отбора атмосферной влаги цеолит из кювет помещают в банки с плотно притертыми пробками. Поступивший в лабораторию цеолит пересыпают в кварцевые колонки диаметром 40 мм, длиной 500 мм с притертой пробкой и отводом. Предварительно колонки вакуумируют. Для выделения влаги из цеолита, колонки помещают в муфельную печь и нагревают до температуры 300—400 °С. Влагу, десорбируемую с цеолита, вымораживают в ловушке жидким азотом и далее размораживают при комнатной температуре.

Воду, выделенную с цеолита, помещают в колбу перегонного аппарата, к ней прибавляют 25—30 мг марганцовокислого калия и подвергают перегонке. Чтобы обеспечить полноту перехода трития в дистиллят, перегонку ведут досуха.

После подготовки проб к измерению выборочно проводят проверку степени их очистки от других β-γ-изучателей на малофоновой установке УМФ-3 и γ-спектрометре.

Концентрацию окиси трития во влаге атмосферного воздуха рассчитывают по формуле

$$A = \frac{NC}{N_{ст}},$$

где A — концентрация окиси трития во влаге атмосферного воздуха, Ки/мл; N — счет пробы в имп./мин за вычетом фона; $N_{ст}$ — счет стандартной пробы в имп./мин за вычетом фона; C — удельная активность тритиевой воды, используемой для приготовления стандартной пробы, Ки/мл.

Концентрацию окиси трития в воздухе определяют по формуле $Q = qt10^{-3}$ Ки/л воздуха, где q — концентрация окиси трития во влаге атмосферного воздуха, Ки/л; t — содержание влаги в воздухе, г/м³; 10^{-3} — перевод м³ в л.

4.3.2. Определение углерода-14 в объектах окружающей среды

Углерод принадлежит к самым распространенным элементам в природе и составляет в земной коре 0,14%. Однако его значение для живой природы очень велико, так как углерод — важнейший биогенный элемент и структурная основа всех живых организмов.

Углерод имеет два стабильных (^{12}C и ^{13}C) и четыре радиоактивных (^{10}C, ^{11}C, ^{14}C и ^{15}C) изотопа. Важнейший из них — ^{14}C ($T_{½}$ = 5730 лет, E_{β} = 0,155 МэВ).

Принцип метода. Он основан на превращении исходного органического образца в бензол, являющийся растворителем для жидкой сцинтилляционной системы. Синтез бензола осуществляется по схеме

Органический образец → C (уголь) → Li_2C_2 → C_2H_2 → C_6H_6 (бензол).

Измерение ^{14}C проводят на любом жидкостном сцинтилляционном счетчике чувствительностью $(2—5)\cdot10^{-11}$ Ки/проба. Погрешность метода составляет около ±10% с достоверностью 95% при времени измерения 50 мин.

Реактивы. 1. Литий металлический.
2. Железо хлорное.
3. Медь хлорная.
4. Соляная кислота.
5. Едкий калий гранулированный.
6. Пятиокись фосфора гранулированная.
7. Жидкий азот.
8. Алюмосиликатный носитель — крекинг-катализатор — (насыпная масса — 0,57—0,58 г/см³, удельная поверхность 280—320 м²/г).

9. Антрахинон β-сульфокислоты.
10. Гидросульфит натрия.
11. Двухромовокислый аммоний.
12. Хлористый кальций.

Приготовление реактивов. 1. Синтез бензола из ацетилена осуществляют на твердом хромалюмосиликатном катализаторе. Для приготовления катализатора используют алюмосиликатный носитель. Носитель пропитывают под вакуумом 5—7% водным раствором двухромовокислого алюминия при периодическом встряхивании в течение 0,5 ч. Полученный носитель высушивают в сушильном шкафу 5—6 ч при температуре 100—110 °С, затем прокаливают в муфельной печи в течение 3—4 ч при температуре 450—500 °С.

Готовый катализатор охлаждают в эксикаторе над хлористым кальцием и хранят в герметической емкости.

Перед синтезом катализатор загружают в кварцевую пробирку диаметром 30—40 мм с отводом длиной 400—500 мм и активируют путем нагревания до температуры 300 °С под глубоким вакуумом. Примеси вымораживают в ловушке жидким азотом (рис. 4). По окончании активации вакуумный кран пробирки перекрывают, пробирку отсоединяют от остальной системы и охлаждают. Охлажденный катализатор готов для синтеза бензола.

2. Очистку ацетилена от кислорода осуществляют пропусканием газа через раствор, содержащий КОН (4 г), Na-соль β-сульфокислоты антрахинона (4 г), $Na_2S_2O_4$ (16 г) на 100 мл H_2O.

3. Для удаления фосфорных и серных соединений ацетилен пропускают через раствор, состоящий из семи объемов 30% хлорного железа, трех объемов 30% хлорной меди и одного объема концентрированной соляной кислоты.

Ход *анализа.* *Отобранная проба должна содержать* не менее 50 г углерода. Образец механически очищают от примесей, промывают водой и измельчают. Далее пробу высушивают в сушильном шкафу до воздушно-сухой массы при температуре 100—120 °С.

Образец (2) загружают в реактор (1) из нержавеющей стали (толстостенный цилиндр), способный выдержать давление до 20 атм, необходимое для дальнейших операций (рис. 5). Пробу сжигают без доступа воздуха до обугливания. Для этого реактор, герметически закрытый крышкой с отводом, помещают в шахтную печь (3) типа СШОЛ-1,1,6/12-МЗ-У42, где температура 400—600 °С и обугливают про-

бу в течение 4—5 ч под вакуумом. Образующиеся при этом летучие продукты непрерывно откачивают и собирают в специальной ловушке (4). После охлаждения реактора из образовавшегося в нем угля, отбирают 20 г, добавляют металлический литий (1 : 1) (в молях). Реактор герметически закрывают специальной крышкой с двумя отводами, через один из которых откачивают воздух до 10—15 мм рт. ст., и помещают в шахтную печь. Спекание происходит при температуре 900 °С в течение 1 ч до образования карбида лития по реакции $2C + 2Li = Li_2C_2$.

По окончании процесса спекания реактор погружают в сосуд с водой для охлаждения. Эта операция приводит к растрескиванию сплава, что облегчает дальнейший процесс разложения карбида лития.

Разложение Li_2C_2 производят добавлением дистиллированной воды или 10% раствора соляной кислоты (для нейтрализации образующейся щелочи) через один из отводов в крышке реактора, через другой — выделяют образующийся ацетилен (рис. 6) по реакции $Li_2C_2 + 2H_2O = C_2H_2 + 2LiOH$.

Полученный ацетилен очищают от фосфорных и серных соединений (рис. 7). Влагу поглощают твердой щелочью и гранулированной пятиокисью фосфора. Водород откачивают форвакуумным насосом при одновременном вымораживании ацетилена жидким азотом в специальной ловушке в виде сосуда Дьюара. Собранный в ловушке ацетилен размораживают в чистую емкость.

Бензол синтезируют методом циклической тримеризации ацетилена на твердом хромалюмосиликатном катализаторе. Полученный ацетилен проходит через систему очистки от кислорода, фосфорных и серных соединений и, окончательно высушенный, поступает в пробирку с катализатором. Сушку ацетилена производят гранулированной пятиокисью фосфора и едким калием (рис. 8).

Для подачи ацетилена в пробирку не требуется никакого побуждающего устройства, так как при его поглощении катализатором в пробирке поддерживается вакуум.

Выделение образовавшегося на катализаторе бензола происходит при постепенном нагревании пробирки (1) с катализатором до температуры 300 °С (схема прибора такая же как и при активации катализатора, см. рис. 4). Полученный бензол замораживают в ловушке (4) с жидким азотом. Размораживают и отгоняют бензол над металлическим натрием. Собирают фракцию, кипящую при температуре 79—

80,5 °С. После очистки бензол имеет следующие параметры: температура кипения 79,7—80,5 °С; температура замерзания 5,4—5,5 °С; коэффициент рефракции 1,5; уд. вес 0,079 г/см³. Все эти параметры должны быть проверены перед дальнейшим измерением на жидкостном сцинтилляционном счетчике.

На основе полученного бензола готовят сцинтилляционную систему следующего состава: PPO — 4 г/л, POPOP — 1 г/л. Измерение содержания ^{14}C производят на радиометрической установке с жидкостным сцинтилляционным датчиком относительным методом. В качестве образцового источника используют жидкую сцинтилляционную систему такого же состава, но приготовленную на основе бензола, полученного из древесины дерева, срубленного до 1900 г. Содержание ^{14}C в такой древесине принимают равным 14 ± 1 расп./мин. Возможно использование выпускаемого отечественной промышленностью меченого бензола ($^{14}C_6H_6$), но при этом точность метода снижается. Для приготовления 20 мл жидкой сцинтилляционной системы к 18 мл бензола исследуемой пробы добавляют 2 мл «буферного» сцинтилляционного раствора на основе бензола, синтезированного из «мертвого» (не содержащего изотопа ^{14}C) углерода — угля, мела, мрамора — или очищенного промышленного бензола, следующего состава: PPO — 80 г/л, POPOP — 1 г/л бензола. В такой системе содержится 15,82 г углерода исследуемой пробы. Если количество бензола, полученное из исследуемой пробы, будет меньше 18 мл, то необходимо довести его до этого объема бензолом на основе «мертвого» углерода и учесть при расчете концентрации ^{14}C в 1 г углерода.

$$A = \frac{N}{p\eta 15{,}82} = \frac{KN}{p},$$

где А—концентрация ^{14}C в исследуемой пробе, расп./(мин.× ×г С); N — скорость счета пробы на радиометрической установке, имп./мин; η — эффективность данного метода определения, отн. ед.: р — коэффициент, учитывающий разведение полученного из исследуемой пробы бензола (если объем равен 18 мл, то р = 1); 15,82 — количество углерода пробы в препарате полного объема, г; К — коэффициент пересчета.

Эффективность установки определяют по скорости счета образцового источника, активность которого $A_{обр}$ = 15,82 г× ×14 расп./(мин·г С) = 221,5 расп./мин;

$$\eta = \frac{N_{обр}}{A_{обр}} = \frac{N_{обр}}{221{,}5} = 4{,}52 \cdot 10^{-3} N_{обр},$$

где $N_{обр}$ — скорость счета образцового источника, имп./мин.

$$\text{Коэффициент разведения} \quad p = \frac{V_{пр}\ V_{доб}}{V_{пр}},$$

где $V_{пр} = 18$ мл — необходимый объем бензола из измеряемой пробы, мл; $V_{доб}$ — объем добавляемого до 18 мл бензола из «мертвого» углерода, мл.

Фон радиометрической установки определяют при полном объеме препарата с жидкой сцинтилляционной системой на основе бензола из «мертвого» углерода.

4.3.3. Определение фосфора-32

Фосфор — элемент V группы периодической системы элементов. Он имеет один стабильный изотоп, ^{31}P и шесть радиоактивных с A = 28—34, из которых наиболее важны ^{32}P ($T_{1/2}$ = 14,5 сут; максимальная энергия β-частиц 1,7 МэВ) и ^{33}P ($T_{1/2}$ = 24,4 сут; максимальная энергия β-частиц 0,26 МэВ).

Для фосфора характерны валентные состояния от —3 (PH_3) до +5 (P_2O_5). Он образует несколько кислородсодержащих анионов в форме оксикислот: гипофосфористая кислота (H_3PO_2), ортофосфоритная кислота (H_3PO_3), пирофосфористая кислота ($H_4P_2O_5$) и т. д.

Фосфор — один из самых распространенных элементов. Содержание его в земной коре и литосфере 0,12%. Все животные и растения содержат фосфор; в форме фосфатов он входит в состав нуклеиновых кислот, липидов, протеинов и т. д.

4.3.3.1. В ВОДЕ И ГИДРОБИОНТАХ

Принцип метода. Присутствующий в пробе стабильный фосфор совместно с ^{32}P количественно выделяют в виде пирофосфата магния ($Mg_2P_2O_7$) и измеряют β-активность полученного препарата.

Чувствительность метода $n \cdot 10^{-9}$ Ки/кг, где n = 1—9.

Реактивы. 1. Молибденовый ангидрид или 85% молибденовая кислота.

2. Магний хлористый кристаллический.
3. Аммоний хлористый кристаллический.
4. Азотная кислота концентрированная, 6 н.
5. Соляная кислота концентрированная, 6 н., 0,5 н.
6. Аммиак концентрированный 12,5%, 1%.

7. Лимонная кислота.

8. Аммоний азотнокислый кристаллический.

Приготовление реактивов. 1. Раствор молибденовой жидкости. Смешивают 100 г молибденового ангидрида или 118 г 85% молибденовой кислоты с 400 мл воды, медленно и при сильном перемешивании прибавляют 80 мл раствора аммиака и, когда все растворится, фильтруют. Отдельно приготовляют второй раствор: 400 мл азотной кислоты смешивают с 600 мл воды. Этот раствор сильно перемешивают током воздуха и очень медленно, через трубку, погруженную в жидкость, вливают в него первый раствор. После сливания растворов пропускают воздух еще 1—2 ч. Затем дают постоять, фильтруют, если нужно, и сохраняют в склянке с притертой пробкой.

2. Магнезиальная смесь. Растворяют 50 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 100 г NH_4Cl в 500 мл воды, прибавляют небольшой избыток раствора аммиака (на 1 л раствора 50 мл концентрированного аммиака), оставляют на ночь и, если за это время выпадает осадок, его отфильтровывают и отбрасывают. Затем раствор доводят до кислой реакции добавлением 6 н. HCl, разбавляют водой до 1 л и сохраняют в склянке с притертой пробкой.

Ход анализа. Навеску пробы (1—2 г) растворяют или выщелачивают 6 н. азотной кислотой. Разбавляют раствор водой в 10 раз. К 100—200 мл раствора прибавляют 5—10 г нитрата аммония и нагревают в конической колбе до температуры 40—50 °С. Затем прибавляют 15—25-кратный избыток (по сравнению с необходимым для осаждения ожидаемого количества фосфора) раствора молибденовой жидкости, закрывают колбу пробкой, энергично встряхивают 5—10 мин и оставляют на ночь. Осадок фосфоромолибдата (идеальный его состав соответствует формуле $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$) отфильтровывают, тщательно промывают 5% раствором нитрата аммония и растворяют в разбавленном водой (1 : 2) растворе аммиака. Подкисляют азотной кислотой до слабокислой реакции. К слабокислому раствору добавляют 3—5 г лимонной кислоты и 25—50-кратный избыток (по сравнению с необходимым для осаждения фосфора) магнезиальной смеси. Непрерывно перемешивая, приливают разбавленный водой (1 : 1) раствор аммиака до появления белого кристаллического осадка фосфата магния. Продолжают перемешивание до прекращения образования осадка. После этого вводят еще несколько капель раствора аммиака, перемешивают и так продолжают до тех пор, пока раствор не станет ще-

лочным. Затем добавляют еще 10 мл разбавленного (1 : 1) раствора аммиака на каждые 10 мл раствора и оставляют на 4 ч или лучше на ночь.

Фильтруют, не перенося осадок на фильтр, и несколько раз промывают осадок и фильтр разбавленным (1 : 25) раствором аммиака. Попавший на фильтр осадок растворяют в 25 мл 6 н. соляной кислоты, собирая раствор в стакан, в котором находится основная масса осадка. Фильтр тщательно промывают 0,5 н. соляной кислотой. Раствор разбавляют водой до 50—100 мл, прибавляют 0.2—05 г лимонной кислоты, 3—4 мл магнезиальной смеси и медленно, при перемешивании, как ранее, приливают раствор аммиака, вводя под конец избыток объемом 10 мл. Оставляют на 6 ч.

Фильтруют, переносят осадок на фильтр и промывают разбавленным (1 : 25) раствором аммиака до удаления хлоридов. Помещают фильтр с осадком в тигель (лучше в платиновый), сушат, осторожно обугливают и полностью сжигают уголь при температуре ~ 400 °С. Затем медленно повышают температуру и под конец прокаливают до постоянной массы при 1050—1100 °С. Взвешивают осадок $Mg_2P_2O_7$, переносят на алюминиевую подложку, равномерно распределяют и измеряют скорость счета. Для такого же (по массе) осадка необходимо предварительно установить коэффициент связи между скоростью счета и активностью (К).

Рассчитывают концентрацию ^{32}P в пробе по формуле

$$A = \frac{KN}{P} \text{ Ки/кг(л)},$$

где К — коэффициент пересчета от имп./мин к Ки для используемого прибора; N — скорость счета выделенного препарата за вычетом фона, имп./мин; Р — масса пробы, взятой на анализ, кг.

Примечание. При анализе воды к пробе объемом 1—2 л добавляют носитель в виде любого растворимого фосфата, в количестве 100 мг при пересчете на $Mg_2P_2O_7$.

4.3.3.2. В МОЧЕ И МОЛОКЕ

Данный метод позволяет определить ^{32}P в моче и молоке с чувствительностью $1 \cdot 10^{-11}$ Ки/л при времени измерения пробы и фона по 1 ч и погрешности измерения ± 30%. При использовании данного метода ^{32}P отделяют от многих других радионуклидов, в частности, от ^{137}Cs, ^{95}Zr, ^{97}Nb за счет

переосаждения в виде двойной соли фосфорнокислого магния и аммония в присутствии лимонной кислоты.

Принцип метода. *Он основан на количественном выделении* имеющегося в пробе стабильного фосфора и ^{32}P в виде фосфоромолибдата аммония. Осадок растворяют и фосфор повторно выделяют в виде двойной соли фосфорнокислого магния и аммония. Это соединение прокаливают до пирофосфата магния. Исследуемую пробу молока и мочи делят на две равные части. *В одну часть пробы вводится мерное количество* ^{32}P. Содержание ^{32}P во второй части пробы определяют относительным методом по скоростям счета, полученным при измерении двух препаратов пирофосфата магния на низкофоновой установке типа УМФ.

Реактивы и их приготовление. 1. Азотная кислота концентрированная, 6 н.

2. Перекись водорода, 30% раствор.
3. Аммиак концентрированный, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 25.
4. Аммоний азотнокислый.
5. Молибденовая кислота.
6. Лимонная кислота.
7. Магний хлористый.
8. Аммоний хлористый.
9. Раствор молибденовой жидкости (приготовление на с. 104).
10. Магнезиальная смесь (приготовление на с. 104).

Определение содержания ^{32}P в пробах молока и мочи проводят относительным методом с использованием образцового радиоактивного раствора ^{32}P. Пробу известного объема после перемешивания делят на две равные части — контрольную и исследуемую.

Подготовка контрольных проб. В контрольную пробу вводят радиоактивный раствор с общей активностью, лежащей в пределах 10^{-8} — 10^{-9} Ки. Объемную концентрацию ^{32}P в контрольной части пробы $Q_к$, за счет введенного раствора, определяют на момент отбора пробы молока или мочи по следующему соотношению

$$Q_к = \frac{A_к}{V} \exp\left(-\frac{0{,}693t}{T_{1/2}}\right),$$

где $Q_к$ — объемная концентрация контрольной пробы за счет введенного ^{32}P на момент времени отбора пробы, Ки/л; $A_к$ — активность ^{32}P, рассчитанная на основании паспортных данных образцового радиоактивного раствора, Ки; V — объем

контрольной части пробы, л; t — время, прошедшее с момента калибровки раствора ^{32}P до момента отбора пробы, сут; T — период полураспада ^{32}P, равный 14,5 сут.

Контрольную и исследуемую части пробы обрабатывают одинаковым способом и получают два препарата пирофосфата магния, которые взвешивают для оценки различий в выходе фосфата. Следует строго соблюдать раздельную обработку контрольной и исследуемой частей пробы, чтобы исключить загрязнение исследуемой части ^{32}P, добавленным в контрольную часть.

Подготовка исследуемых проб. Пробы мочи объемом 1500 мл помещают в коническую 3-л колбу. Добавляют 450 мл концентрированной азотной кислоты и 150 мл 30% раствора перекиси водорода. Кипятят на электроплитке, добавляя в раствор небольшими порциями концентрированную азотную кислоту и 30% раствор перекиси водорода до образования на дне колбы солей белого цвета. Соли растворяют в 10 мл концентрированной азотной кислоты и доводят объем полученного раствора дистиллированной водой до 200 мл.

Пробу молока объемом 3 л помещают в кастрюлю, подкисляют концентрированной азотной кислотой и ставят упаривать на электрическую плитку до кашицеобразного состояния. Содержимое кастрюли переносят в фарфоровую чашку, подкисляют концентрированной азотной кислотой, подсушивают и сжигают в муфеле при температуре 400 °С.

Полученную золу следует перенести в стакан, растворить в 100 мл 6 н. азотной кислоты при нагревании. Раствор отфильтровывают, упаривают до ~ 20 мл и помещают в колбу. Затем доводят объем дистиллированной водой до 200 мл и продолжают проведение анализа, как указано в разделе «Ход анализа» пп. 1—13.

Ход анализа. 1. Нагреть раствор до температуры 50 °С.

2. Внести 10 г нитрата аммония и избыток молибденовой жидкости (1500 мл).

3. Закрыть колбу пробкой, встряхивать 10 мин, оставить на ночь.

4. На следующий день осадок перенести на фильтр и тщательно промыть 5% раствором нитрата аммония.

5. Осадок растворить в разбавленном растворе аммиака (1 : 2).

6. Подкислить фильтрат азотной кислотой до pH 4—5.

7. К раствору добавить 5 г лимонной кислоты и 25-кратный избыток магнезиальной смеси — 750 мл.

8. Непрерывно перемешивая, прилить раствор аммиака (1 : 1) до появления белого кристаллического осадка фосфата магния и аммония.

9. Перемешать до образования осадка, проверить на полноту осаждения и оставить на ночь.

10. Отфильтровать и промыть осадок разбавленным (1 : 25) раствором аммиака до удаления хлоридов (контроль по азотнокислому серебру).

11. *Перенести фильтр с осадком в тигель, просушить, осторожно обуглить в муфеле и озолить при температуре 400 °С* Затем медленно повысить температуру и прокалить до постоянной массы при 1000 °С. Охладить в эксикаторе.

12. Взвесить осадок пирофосфата магния.

13. Осадок перенести на алюминиевую подложку диаметром 33 мм и глубиной 6 мм и произвести измерение скорости счета на низкофоновой установке УМФ с торцевым счетчиком СБТ-13.

Определение фосфора-32 в молоке и моче на низкофоновой установке типа УМФ. Измерение пирофосфата магния. Установку УМФ готовят к работе согласно описанию в зависимости от активности проб, время измерения фона и препаратов выбирают в пределах от 30 до 60 мин. Подложки с препаратами помещают на нижней полке установки УМФ и измеряют скорость счета. Скорость счета фона замеряют до измерения препаратов и после.

Расчет объемной активности фосфора-32. В тех случаях, когда в пирофосфате магния содержится в основном ^{32}P и примесями других радионуклидов можно пренебречь, скорость счета N_1 при измерении контрольного препарата определяют соотношением $N_1 = N_к + N_х + N_ф$, где $N_к$ — скорость счета, обусловленная активностью ^{32}P, введенного в пробу, имп./мин; $N_х$ — скорость счета, обусловленная искомой активностью ^{32}P в исследуемой пробе, имп./мин; $N_ф$ — *скорость счета фона, имп./мин.*

Скорость счета N_2 при измерении пирофосфата исследуемой части пробы равна $N_2 = N_х + N_ф$.

Расчет объемной концентрации ^{32}P в исследуемой пробе ($Q_х$) на момент взятия пробы проводят по соотношению

$$Q_х = Q_к \frac{N_2 - N_ф}{N_1 - N_2} \text{ Ки/проба.}$$

Примечание. Если в пробах молока или мочи присутствуют примеси других радионуклидов, необходимо пирофос-

фат магния, полученный из исследуемой пробы, измерять дважды с интервалом в 2 нед. При отсутствии примеси в препарате скорость счета пробы должна уменьшатся по экспоненциальному закону с $T_1/_2 = 14{,}5$ сут. Если уменьшение скорости счета будет резко отличаться от указанной зависимости, необходимо дополнительное исследование другими методами (методом γ-спектрометрии, анализа кривой распада).

4.3.4. Определение железа-59 в грунтах и почвах

Железо — химический элемент побочной подгруппы VIII группы периодической системы элементов. Среднее содержание его в земной коре составляет 5,1 масс. %. Природное железо состоит из четырех изотопов с массами: 56 (91,6%), 54 (5,81%), 57 (2,21%) и 58 (0,34%). Основные радиоактивные изотопы железа — ^{55}Fe ($T_1/_2 = 2{,}6$ года; Э. З.) и ^{59}Fe ($T_1/_2 = 45$ сут; β, γ).

Железо бывает двух- и трехвалентным, поэтому образует два ряда солей. Малорастворимые соединения трехвалентного железа: гидроокись, фосфат, ферроцианид, сульфид и др. Основные методы определения железа — гравиметрический (в виде Fe_2O_3), колориметрический (например, роданидный) и объемный.

Принцип метода. В основу метода определения ^{59}Fe положено свойство трехвалентного железа количественно экстрагироваться этиловым эфиром из 6 н. раствора соляной кислоты. При этом в водном слое остаются практически все другие радионуклиды. Поскольку в исследуемых пробах содержание стабильного железа может быть соизмеримо и даже больше количества добавленного носителя, необходимо предварительное или параллельное определение его в пробе.

Активность ^{59}Fe определяют на сцинтилляционном многоканальном γ-спектрометре по площади фотопика с энергией 1,29 МэВ (чувствительность метода $7 \cdot 10^{-11}$ Ки/г пробы; точность 20—25% при продолжительности измерения препарата 60 мин) или на установке с торцовым счетчиком.

Методика позволяет определять ^{59}Fe при содержании в анализируемой пробе 10^{-7} Ки ^{46}Sc, $^{95}Zr + ^{95}Nb$, ^{99}Mo, ^{103}Ru, ^{106}Ru, ^{111}Ag, $^{140}Ba + ^{140}La$, ^{141}Ce, ^{144}Ce, ^{147}Nd, ^{182}Ta и 10^{-9} Ки ^{54}Mn, ^{57}Co, ^{60}Co, ^{65}Zn, ^{124}Sb, ^{125}Sb, ^{134}Cs, ^{136}Cs, ^{137}Cs, ^{152}Eu, ^{154}Eu, ^{155}Eu.

Химический выход ^{59}Fe составляет 60—80%.

Реактивы и их приготовление. 1. Носитель железа. 30 мг/мл в пересчете на металл.

2. Раствор суммы удерживающих носителей, содержащий Cs, Sr, Ba, Ru, Sb, Co, Ce, La, Ta, Mn. Смешивают по 1—2 мл растворов соответствующих носителей с концентрацией 10—20 мг/мл в пересчете на металл.

3. Носитель циркония, 20 мг/мл в пересчете на металл.

4. Носитель тантала, 10 мг/мл в пересчете на металл.

5. Соляная кислота концентрированная, 6 н. и 2 н. растворы.

6. Аммиак концентрированный без CO_2.

7. Едкий натрий, 6 н. раствор.

8. Перекись водорода 30%.

9. Фениларсоновая кислота, 5% раствор в 6 н. соляной кислоте.

10. Этиловый эфир без спирта.

11. Этиловый эфир без спирта, насыщенный 6 н. соляной кислотой.

12. Шеллак, спиртовый раствор.

Ход анализа. В аликвотную часть солянокислого раствора пробы (с. 93) вносят 30—50 мг носителя железа, 5—10 мг суммы удерживающих носителей и 2—3 капли перекиси водорода. Во вторую аликвотную часть пробы носитель железа *не вносят, в ней определяют стабильное железо.* Первую пробу нагревают до кипения и аммиаком осаждают гидроокиси. Скоагулировавший осадок отделяют центрифугированием, промывают 2—3 раза горячей водой. Фильтрат отбрасывают

Осадок гидроокисей растворяют в соляной кислоте, кислотность раствора доводят до 6 н. HCl, вносят по 5 мг носителей циркония и тантала и равным объемом 5% раствора фениларсоновой кислоты при нагревании до температуры 60 °С осаждают фениларсонаты циркония и тантала. Осадок выдерживают 15—20 мин в растворе, отделяют центрифугированием и отбрасывают.

Из фильтрата 6 н. раствором едкого натра при нагревании осаждают гидроокиси. Скоагулировавший осадок отделяют центрифугированием, промывают 2—3 раза горячей водой и растворяют в соляной кислоте. Кислотность раствора доводят до 6 н. по HCl.

В раствор вносят 3—5 мг суммы удерживающих носителей и равным объемом эфира экстрагируют железо. Эфирную фазу переносят в стакан с 2—3 мл соляной кислоты. Экстракцию эфиром повторяют еще два раза. Перед второй и третьей

экстракциями в водную фазу вносят 1—2 мл 6 н. соляной кислоты. Эфирные экстракты объединяют и эфир осторожно отгоняют на горячей водяной бане (экстракцию и отгонку эфира проводят вдали от нагревательных приборов). Солянокислый раствор разбавляют водой до 15—20 мл, вносят 1—2 капли H_2O_2 и осаждают гидроокись железа раствором аммиака при нагревании.

Осадок отделяют центрифугированием, промывают горячей водой с несколькими каплями аммиака, растворяют в соляной кислоте и трижды проводят экстракцию железа эфиром из 6 н. по HCl раствора, как указано выше.

Солянокислый раствор разбавляют водой и раствором аммиака осаждают гидроокись железа. Осадок отфильтровывают через беззольный фильтр, промывают горячей водой с несколькими каплями аммиака и переносят в фарфоровый тигель. Обугливают фильтровальную бумагу без воспламенения, уголь сжигают при температуре 400—500 °С и затем при 900—1000 °С прокаливают осадок до постоянной массы.

Химический выход определяют весовым методом с учетом содержания стабильного железа в пробе. Весовая форма Fe_2O_3, фактор пересчета на металл — 0,699. Осадок переносят на мишень, закрепляют шеллаком, заклеивают калькой и измеряют активность препарата.

Примечания: 1. При высоком содержании $^{95}Zr + ^{95}Nb$ в пробе после первого цикла экстракции проводят повторно осаждение фениларсоната циркония, а затем второй цикл экстракции железа.

2. Если объем экстрагируемой пробы более 50 мл, то экстракцию следует проводить эфиром, насыщенным соляной кислотой.

Определение стабильного железа. В аликвотной части солянокислого раствора, в которую не внесен носитель, создают кислотность 6 н. по HCl и равным объемом этилового эфира экстрагируют стабильное железо, встряхивая делительную воронку в течение 2—3 мин. Эфирную фазу переносят в стакан с 2—3 мл 2 н. соляной кислоты и экстракцию проводят еще дважды. Эфирные фазы объединяют и на горячей водяной бане отгоняют эфир. Из солянокислого раствора осаждают гидроокись железа аммиаком при нагревании. Осадок отфильтровывают через беззольный фильтр, промывают горячей водой с несколькими каплями аммиака, переносят в фарфоровый тигель, прокаленный до постоянной массы,

озоляют и прокаливают, как описано выше, до Fe_2O_3. Количество стабильного железа определяют весовым методом.

Концентрацию ^{59}Fe *рассчитывают по следующему соотношению*

$$A = \frac{S}{2{,}22 \cdot 10^{12} \cdot 0{,}44\eta\rho P} \text{ Ки/кг},$$

где S — площадь фотопика с энергией 1,29 МэВ, имп./мин; $2{,}22 \cdot 10^{12}$ — коэффициент перехода от расп./мин к Ки; 0,44 — квантовый выход γ-линии ^{59}Fe с энергией 1,29 МэВ, γ-квант на распад; η — фотоэффективность спектрометра при регистрации γ-квантов с энергией 1,29 МэВ, имп./число γ-квантов; *P — масса пробы, кг; ρ — химический выход железа, доли.*

Расчет концентрации ^{59}Fe в пробе при измерении его активности торцовым счетчиком проводят по формуле

$$A = \frac{NK}{\rho P} \text{ Ки/кг},$$

где N — скорость счета выделенного препарата за вычетом фона, имп./мин; K — коэффициент пересчета от имп./мин к Ки для используемого прибора; ρ — химический выход железа, доли; P — масса пробы, кг.

Примечание. При измерении активности выделенного препарата ^{59}Fe на торцовом счетчике мишень не заклеивают калькой.

4.3.5. Определение кобальта-60

4.3.5.1. В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ПОЧВЕ

Кобальт — химический элемент побочной подгруппы VIII группы периодической системы элементов. Среднее содержание его в земной коре составляет 0,003 масс.%. Природный кобальт состоит из одного изотопа с массовым числом 59. Основные радиоактивные изотопы кобальта — ^{60}Co ($T_{1/2}$ = = 5,26 года; β, γ), ^{58}Co ($T_{1/2}$ = 71 сут, Э. З.) и ^{57}Co ($T_{1/2}$ = = 270 сут, Э. З.).

Кобальт бывает двух- и трехвалентным. В простых соединениях наиболее устойчива степень окисления кобальта 2^+; для комплексных соединений — 3^+.

Малорастворимые соединения кобальта: карбонат, ферроцианид, α-нитрозо-β-нафтолат, оксихинолят и др. Основные методы определения кобальта — гравиметрический (в виде

Co_3O_4, $CoSO_4$), колориметрический (с последующей экстракцией) и объемный (с ЭДТА — этилен-диамин-тетра-ацетатом).

Принцип метода. Выделение кобальта основано на двойном осаждении его с помощью α-нитрозо-β-нафтола. От основных микропримесей ^{60}Co отделяют осаждением их аммиаком и карбонатом аммония в присутствии гликокола и перекиси водорода.

Реактивы. 1. Раствор носителя кобальта хлористый или азотнокислый 40 мг/мл в пересчете на Co_3O_4.

2. Кислота соляная концентрированная.
3. Кислота азотная концентрированная, 4 М.
4. Аммиак водный.
5. Аммоний хлористый кристаллический.
6. Аммоний углекислый кристаллический.
7. Перекись водорода 30%.
8. Гликокол (аминоуксусная кислота).
9. α-нитрозо-β-нафтол, свежеприготовленный раствор.

Приготовление реактивов. 1. Раствор А. Небольшими порциями 2 г α-нитрозо-β-нафтола растворяют в 25 мл ледяной уксусной кислоты, затем вносят 15 мл концентрированной орто-фосфорной кислоты, 15 мл 30% перекиси водорода, 25 мл воды. Необходимо строго соблюдать последовательность внесения реактивов.

Полученный раствор прогревают при температуре не выше 60 °С в течение 15 мин, охлаждают, добавляют 20 мл 96% спирта. Выпавший осадок отфильтровывают через фильтр «белая лента» и отбрасывают.

2. Раствор Б. На холоду растворяют 1,6 г α-нитрозо-β-нафтола в 60 мл ледяной уксусной кислоты, после чего доводят водой до 100 мл. Растворы α-нитрозо-β-нафтола готовят непосредственно перед использованием.

Ход анализа. Пробу почвы, освобожденную от остатков растительности и камней, прокаливают при температуре 400—500 °С и просеивают через сито с ячейками 1 мм². Навеску массой 200 г заливают 100 мл концентрированной соляной кислоты, вносят 1 мл носителя кобальта, выпаривают досуха на песчаной бане при постоянном перемешивании и высушивают при температуре 100—150 °С в течение 30 мин, затем вновь добавляют 80—100 мл концентрированной соляной кислоты, вносят 1 мл носителя кобальта, выпаривают досуха и высушивают. Еще раз добавляют 80—100 мл концентрированной соляной кислоты и повторяют выпаривание и высуши-

вание. Высушенную пробу обрабатывают 200 мл 6 М соляной кислоты и кипятят в течение 1 ч, периодически добавляя перекись водорода и перемешивая. Нерастворившемуся остатку дают отстояться и фильтруют его через воронку Бюхнера, не перенося осадок на фильтр. Остаток в стакане промывают 150 мл горячей воды, кипятят 5—10 мин, дают отстояться, фильтруют через тот же фильтр, не перенося осадок. Выщелачивание 6 М соляной кислотой и промывку водой повторяют. Остаток переносят на фильтр и промывают горячей водой до светлой окраски промывной жидкости. Объединенный раствор нагревают до кипения и вносят на каждые 100 мл раствора 6 г хлористого аммония, 1 г гликокола, аммиак до pH 10, кристаллический карбонат аммония из расчета 0,3 г на 1 г пробы по каплям, тщательно перемешивая, 30 мл перекиси водорода.

Осадку дают отстояться 3—5 мин и фильтруют на воронке Бюхнера (фильтр «белая лента»). Промывают трижды горячим 0,5% раствором карбоната аммония.

Осадок отбрасывают. Фильтрат и промывные воды упаривают до объема 300—400 мл, нейтрализуют концентрированной соляной кислотой до pH 5—7, после чего вносят еще по 5 мл концентрированной соляной кислоты на каждые 100 мл раствора. Нагревают до температуры 70—80 °С и медленно, при перемешивании, вливают 60 мл свежеприготовленного раствора А α-нитрозо-β-нафтола. Раствор с осадком выдерживают при нагревании (температура 70—80 °С) 20 мин, затем нагревание прекращают и выдерживают раствор еще 1 ч (на ночь не оставлять). Фильтруют через плойчатый фильтр «белая лента», промывают три раза 5% HCl и пять раз водой, не обращая внимания на возможную муть в фильтрате.

Фильтр с осадком высушивают и прокаливают при температуре 750 °С. Осадок наносят на подложку и измеряют скорость счета, сначала без фольги, а затем через фольгу 60—100 мг/см². Если скорость счета через фольгу составляет значительную долю от скорости счета без нее, то проводят следующую операцию по очистке осадка от ^{106}Ru.

Осадок растворяют при нагревании в 50—70 мл 2 М соляной кислоты, охлаждают, вносят 1 г винной кислоты, ставят стакан с раствором в ледяную баню, добавляют аммиак до pH 9 и 5—7 мл избытка. После полного охлаждения раствора, при перемешивании, вносят 60 г йодистого калия.

Пробу оставляют на 3—4 ч (*следить за наличием льда* в бане), затем фильтруют через фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре растворяют в 50 мл 4 М соляной кислоты. Раствор собирают в стакан, где проводилось осаждение. Затем его кипятят, добавляют по каплям перекись водорода и концентрированную соляную кислоту до удаления йода и осаждают кобальт раствором Б α-нитрозо-β-нафтола при pH 1—2.

При отсутствии в осадке ^{106}Ru проводят операцию переосаждения кобальта α-нитрозо-β-нафтолом. Осадок с подложки переносят в стакан, растворяют в 50—70 мл 4 М соляной кислоты. Этот раствор нейтрализуют аммиаком до pH 1—2. Медленно, при перемешивании, вливают 20 мл свежеприготовленного раствора Б α-нитрозо-β-нафтола.

Раствор с осадком выдерживают 10 мин, на водяной бане, после чего оставляют на 1,5—2 ч (на ночь не оставлять). Фильтруют через фильтр «белая лента», промывают три раза 4 М соляной кислотой и пять раз водой.

Осадок прокаливают при температуре 750 °С, переносят на подложку, определяют массу осадка и измеряют скорость счета β-частиц.

Концентрацию ^{60}Co рассчитывают по следующей формуле

$$A = \frac{NK}{P\rho} \text{ Ки/кг},$$

где N — скорость счета выделенного препарата за вычетом фона, имп./мин; ρ — поправка на выход носителя, доли; P — масса взятой пробы, кг; K — коэффициент пересчета от имп./мин к Ки для используемого прибора.

4.3.5.2. В ОБЪЕКТАХ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

Принцип метода. Он основан на предварительной экстракции радиоактивных примесей смесью ацетилацетона и хлороформа с последующим окислением кобальта до трехвалентного состояния и экстракции его ацетилацетоната. Большие количества железа удаляют экстракцией эфиром. Выход носителя составляет 75—85% и контролируется колориметрическим методом. Этот метод применим для определения радиоактивных изотопов кобальта в пробах биологического происхождения и внешней среды.

Реактивы. 1. Раствор носителя кобальта, 2,0 мг/мл.

2. Ацетилацетон.

3. Диэтиловый эфир, уравновешенный с 6 н. HCl.

4. Калий едкий, 2 н. раствор.

5. Кислота соляная, 6 н., 2 н.

6. Перекись водорода, 3%.

7. Смесь ацетилацетона с хлороформом (1 : 1 по объему).

8. Хлороформ.

Ход анализа. 1. Вскрытие и обработку проб после внесения 2 мг кобальта производят по общепринятым методам. При выделении кобальта из почвы методом выщелачивания в пробу вносят 10 мг носителя. Растворы высушивают до влажных солей, остаток растворяют в 6 н. соляной кислоте.

2. К раствору добавляют равный объем диэтилового эфира и встряхивают в делительной воронке 3 мин. Экстракцию железа повторяют. Органические фазы отбрасывают. Водную фазу нагревают на водяной бане до исчезновения запаха эфира.

3. Раствор нейтрализуют 2 н. раствором щелочи до pH 4 по универсальной бумаге. Образовавшийся осадок отфильтровывают и отбрасывают.

4. Раствор охлаждают, добавляют равный объем смеси ацетилацетона и хлороформа (20—25 мл) и перемешивают магнитной мешалкой в течение 10 мин. Смесь с помощью делительной воронки разделяют, органическую фазу отбрасывают. При наличии окраски водной фазы добавляют равный объем хлороформа и экстрагируют остатки железа. Органическую фазу отбрасывают.

5. В водную фазу добавляют 3—5 мл ацетилацетона, 10 мл 3% перекиси водорода и раствор при перемешивании доводят 2 н. щелочью до pH 8—9. Раствор выдерживают на кипящей водяной бане до образования окрашенного в зеленый цвет комплекса кобальта (III) (~10 мин).

6. Раствор охлаждают, доводят pH до 1 с помощью 2 н. соляной кислоты и 2 мин экстрагируют ацетилацетонат кобальта (III) 10 мл смеси ацетилацетона и хлороформа. Водную фазу отбрасывают, органическую промывают один раз равным объемом 6 н. соляной кислоты и один раз дистиллированной водой.

7. Органическая фаза, окрашенная в ярко-зеленый цвет, поступает на измерение γ-активности и контроль выхода носителя кобальта. Выход носителя определяют с помощью фотоэлектроколориметра типа ФЭК-56М при 582 нм (свето-

фильтр № 7) или цветовой шкалы из пробирок с различной концентрацией кобальта.

Расчет концентрации ^{60}Co в пробе описан на с. 115.

4.3.6. Определение цинка-65

Цинк — химический элемент побочной подгруппы II группы периодической системы элементов. Цинк широко распространен в природе, его содержание в земной коре составляет $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ масс.%.

В своих соединениях цинк двухвалентен. В процессе нейтрализации кислого раствора при pH около 6,0 осаждается амфотерная гидроокись, $Zn(OH)_2$, с преобладанием основных свойств. В избытке щелочи гидроокись растворяется с образованием цинкат-ионов — $HZnO_2^{-1}$ и ZnO_2^{-2}. В аммиаке $Zn(OH)_2$ растворяется с образованием комплекса $Zn(NH_3)_4^{+2}$. Большинство солей цинка бесцветно и хорошо растворимо в воде. К числу труднорастворимых относятся фторид, карбонат, сульфид, фосфат, оксалат, цианид, силикат. Цинк склонен к комплексообразованию.

Наиболее важны два радионзотопа цинка: ^{65}Zn ($T_1/_2$ = = 249,7 сут; Э. З. 98,3%, β, γ) и ^{69}Zn, имеющий две изомерные формы—^{65m}Zn ($T_1/_2 = 13{,}9$ ч, γ) и ^{69}Zn ($T_1/_2 = 52$ мин, β). Оба изотопа обнаружены во внешней среде.

4.3.6.1. В ВОДЕ И ГИДРОБИОНТАХ

Принцип метода. Метод выделения и очистки ^{65}Zn основан на способности цинка образовывать труднорастворимый роданомеркуриат состава $Zn[Hg(CNS)_4]$. Это соединение — удобная весовая форма, используемая для определения химического выхода. Оно растворяется в горячей разбавленной азотной кислоте вследствие окисления CNS^- до SO_4^- и HCN*.

Реактивы. 1. Азотная кислота концентрированная, 6 н.
2. Соляная кислота концентрированная.
3. Едкий натр, 0,5 н. и 6 н. раствор.
4. Раствор цинка азотнокислого, 40 мг/мл по цинку.
5. Раствор висмута азотнокислого, 10 мг/мл по висмуту.
6. Раствор железа азотнокислого, 10 мг/мл по железу.
7. Раствор бария азотнокислого, 10 мг/мл по барию.
8. Раствор кобальта азотнокислого, 10 мг/мл по кобальту.
9. Роданистый калий кристаллический.

* Из-за выделения HCN анализ необходимо проводить только в вытяжном шкафу.

10. Хлорная ртуть кристаллическая.
11. Бромистоводородная кислота концентрированная.
12. Сероводород в баллоне или сернистое железо.
13. Щавелевокислый аммоний 6 М раствор.
14. Щавелевая кислота, насыщенный раствор.
15. Этиловый спирт, 96%.
16. Диэтиловый эфир.
17. Карбонат натрия, 2 М раствор.

Приготовление реактивов. 1. Роданомеркуриат калия $K_2[Hg(CNS)_4]$. Роданид калия (39 г) или роданид натрия (33 г) растворяют в 200 мл воды и прибавляют при сильном перемешивании 27 г измельченного в порошок хлорида ртути, после чего постепенно разбавляют водой до 1 л. Раствор фильтруют.

2. Сернистый водород. Его получают в баллоне или аппарате Киппа по следующей реакции $FeS + 2HCl \rightarrow H_2S\uparrow + FeCl_2$.

Ход анализа. После выпаривания воды 10—20 г золы или сухого остатка помещают в стакан. Приливают раствор носителя цинка (100 мг Zn^{2+}) и 50—100 мл 6 н. HNO_3, выпаривают почти досуха, приливают 100 мл 1 н. HNO_3, нагревают до кипения и кипятят 1 ч, восполняя объем водой. Охлаждают, а недорастворившийся остаток отфильтровывают.

К фильтру добавляют 10—20 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты*. Раствор охлаждают проточной водой или льдом и приливают к нему 10 мл раствора $HgCl_2$ — KCNS. Периодически перемешивают холодный раствор в течение 10—15 мин (для создания центров кристаллизации следует потереть стенку пробирки стеклянной палочкой). Осадок отделяют центрифугированием, фильтрат отбрасывают.

К осадку добавляют 5 мл 6 н. азотной кислоты и 10 мл воды. Кипятят до растворения осадка и еще 2—3 мин для удаления продуктов разложения. Разбавляют водой до 1 н. по азотной кислоте, охлаждают и осаждение $Zn[Hg(CNS)_4]$ повторяют.

К осадку добавляют 5 мл 6 н. HNO_3 и 10 мл воды. Кипятят до растворения осадка и еще 2—3 мин. Раствор охлаждают и насыщают сероводородом (при этом может образоваться немного серы, которая удаляется при последующих очистках). Осадок отфильтровывают и отбрасывают.

* Тиоцианат цинка и ртути не осаждается в присутствии HNO_2 или других сильных окислителей. Если в растворе присутствует HNO_2 или неизвестна концентрация HNO_3, его нужно выпарить почти досуха и остаток растворить в необходимом объеме 1 н. HNO_3.

К прозрачному раствору приливают 3 мл 6 н. раствора NaOH и 5 мг носителя висмута. После добавления NaOH концентрация кислоты должна быть около 0,3 н. Раствор насыщают сероводородом, осадок сульфида висмута отфильтровывают и отбрасывают. К раствору добавляют 6 мл 6 М раствора оксалата аммония (pH 5), насыщают раствор сероводородом и отфильтровывают белый осадок сернистого цинка. Фильтрат отбрасывают. Растворяют сернистый цинк в 10 мл концентрированной HBr и выпаривают раствор досуха. Операцию повторяют. Остаток от последнего выпаривания растворяют в 20 мл 0,5 н. NaOH. Приливают по каплям раствор кобальта (~10 мг Co^{2+}). Осадок гидроокиси кобальта отфильтровывают и отбрасывают. К щелочному раствору цинка приливают 3 мл 2 М раствора Na_2CO_3 и нагревают до кипения. При постоянном перемешивании добавляют к раствору по каплям 3 мг носителя бария. Отфильтровывают и отбрасывают осадок гидроокиси железа и карбоната бария.

К фильтрату осторожно приливают 10 мл 6 н. HCl и 3 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты. Охлаждают раствор проточной водой или льдом, приливают 10 мл раствора $HgCl_2$ — KCNS и периодически перемешивают в течение 3—5 мин.

Осадок отделяют центрифугированием, суспензируют примерно в 10 мл воды, сливают суспензию на взвешенный бумажный фильтр* и фильтруют с помощью водоструйного насоса. Промывают осадок семью 5-мл порциями спирта и тремя 5-мл порциями безводного этилового эфира. Сушат в вакуумном эксикаторе.

Взвешивают осадок в виде $Zn[Hg(CNS)_4]$ определяют химический выход носителя и измеряют активность либо γ-счетчиком, откалиброванным по ^{65}Zn, либо торцовым β-счетчиком, откалиброванным по этому изотопу. Препарат при этом закрывают фильтром из свинцовой фольги толщиной 60 мг/см^2.

Концентрацию ^{65}Zn в пробе рассчитывают по формуле

$$A = \frac{NK}{\rho P} \text{ Ки/кг (л)},$$

где N — скорость счета выделенного препарата за вычетом фона, имп./мин; K — коэффициент перехода от имп./мин к Ки

* До взвешивания осадка фильтр промывают водой, спиртом, эфиром, высушивают и взвешивают в тех же условиях.

для используемого прибора; P — масса (объем) пробы, взятой для анализа, кг (л); ρ — химический выход ^{65}Zn.

Чувствительность метода при измерении тормозных электронов $n \cdot 10^{-10}$ Ки/проба.

4.3.6.2. В ГРУНТАХ И ПОЧВАХ

Принцип метода. В основу выделения ^{65}Zn положено свойство цинка образовывать в щелочной среде растворимые цинкаты. При этом многие другие радиоизотопы отделяют в виде нерастворимых гидроокисей совместно с гидроокисью железа. Затем цинк осаждают в слабокислой среде в виде фосфата и прокаливают до пирофосфата.

Активность ^{65}Zn определяют по площади фотопика с энергией 1,12 МэВ на сцинтилляционном многоканальном γ-спектрометре. Чувствительность метода $n \cdot 10^{-10}$ Ки/проба, точность 20—25% при продолжительности измерения препарата 60 мин. Методика позволяет определять ^{65}Zn при содержании в анализируемой пробе 10^{-7} Ки ^{46}Sc, ^{59}Fe, $^{95}Zr + {}^{95}Nb$, ^{99}Mo, ^{106}Ru, ^{103}Ru, ^{111}Ag, $^{140}Ba + {}^{140}La$, ^{141}Ce, ^{144}Ce, ^{147}Nd, ^{182}Ta и 10^{-9} Ки ^{54}Mn, ^{57}Co, ^{60}Co, ^{124}Sb, ^{125}Sb, ^{134}Cs, ^{136}Cs, ^{137}Cs, ^{152}Eu, ^{154}Eu, ^{155}Eu. Химический выход цинка составляет в среднем 70—80%.

Реактивы и их приготовление. 1. Раствор носителя цинка 50 мг/мл в пересчете на металл.

2. Раствор суммы удерживающих носителей, содержащий Cs, Sr, Ba, Ru, Sb, Ce, Mn. Смешивают по 1—2 мл растворов соответствующих носителей с концентрацией 10—20 мг/мл в пересчете на металл.

3. Соляная кислота концентрированная.

4. Аммиак водный, 25% раствор.

5. Едкий калий, 10% раствор.

6. Лимонная кислота, 10% раствор.

7. Фосфат аммония двузамещенный, свежеприготовленные 10% и 1% растворы. Получают растворением соли в воде с добавлением раствора аммиака до розовой окраски по фенолфталеину.

8. Метиловый красный, 0,1% раствор.

9. Фенолфталеин, 1% раствор.

10. Железо азотнокислое, 1% раствор.

11. Спирт.

12. Шеллак, спиртовой раствор.

Ход анализа. Навеску грунта или почвы массой 3—5 г переводят в раствор описанным выше методом (с. 93). В растворенную пробу вносят 100 мг носителя цинка и 5—10 мг суммы удерживающих носителей. Раствор нагревают до кипения и избытком 25% раствора аммиака осаждают гидроокиси. Смесь оставляют до полной коагуляции осадка.

Осадок отделяют центрифугированием и промывают 1—2 раза горячей водой. Центрифугат и промывные воды сохраняют. Осадок растворяют в минимальном количестве концентрированной соляной кислоты, дополнительно вносят 50 мг носителя цинка и повторяют осаждение гидроокисей. Осадок отделяют, промывают горячей водой два раза и отбрасывают.

Центрифугаты и промывные воды после первого и второго осаждения гидроокисей объединяют, добавляют соляную кислоту до слабокислой реакции, кипятят 15—20 мин и нейтрализуют раствором аммиака по метиловому красному до pH 4,4. (Следить, чтобы раствор был слабокислым, так как фосфат цинка растворим в щелочах и сильных кислотах).

К слабокислому раствору при нагревании приливают 30 мл свежеприготовленного 10% раствора двузамещенного фосфата аммония. Смесь нагревают на водяной бане при перемешивании до образования кристаллического осадка, который выдерживают в маточнике в течение 2 ч, затем отделяют центрифугированием, промывают 2—3 раза горячим 1% раствором двузамещенного фосфата аммония и 3—4 раза водой. Осадок растворяют в 10% растворе едкого калия при нагревании. Нерастворившуюся часть осадка отбрасывают. В раствор при нагревании и энергичном перемешивании вносят 3—5 мг суммы носителей и 2—3 капли 1% раствора $Fe(NO_3)_3$. Образовавшиеся гидроокиси отделяют и отбрасывают.

К раствору добавляют соляную кислоту до слабокислой реакции, 5 мл 10% раствора лимонной кислоты. Нейтрализуют раствором аммиака по метиловому красному и в слабокислой среде проводят осаждение фосфата цинка, как описано выше.

Осадок отфильтровывают через беззольный фильтр, промывают горячим 1% раствором двузамещенного фосфата аммония, водой и несколько раз спиртом, фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель и прокаливают при температуре 400—500 °С, а затем при 800 °С до постоянной массы. Взвешивают в виде $Zn_2P_2O_7$ и определяют выход по носителю. Затем осадок наносят на алюминиевую мишень, закрепляют шеллаком и заклеивают калькой. Измерение активности препарата производят на сцинтилляционном γ-спектрометре.

Концентрацию ^{65}Zn в пробе рассчитывают по соотношению

$$A = \frac{S}{2{,}22 \cdot 10^{12} \cdot 0{,}49 \eta P \rho} \text{ Ки/кг},$$

где S — площадь фотопика с энергией 1,12 МэВ, имп./мин; $2{,}22 \cdot 10^{12}$ — коэффициент перехода от расп./мин к Ки; 0,49 — квантовый выход γ-линии ^{65}Zn с энергией 1.12 МэВ квант/расп.; η — фотоэффективность спектрометра при регистрации γ-квантов с энергией 1,12 МэВ, имп./кВ; P — масса пробы, кг; ρ — химический выход цинка, доли.

4.3.6.3. В ВЫПАДЕНИЯХ

Принцип метода. Он основан на количественной экстракции цинка раствором дитизона в четыреххлористом углероде при pH 5,0—5,5. В качестве маскирующего агента используют тиосульфат натрия. Выход носителя (50—75%) контролируют комплексометрическим способом.

Метод применим для определения изотопов цинка в аспирационных пробах, выпадениях, а также в пробах почвы и растительности массой до 0,5 г.

Реактивы и их приготовление. 1. Раствор носителя цинка. 1 мг/мл в пересчете на металл.

2. Ацетатный буфер: 60 мл ледяной уксусной кислоты и 77 г CH_3COONH_4 растворить в 940 мл дистиллированной воды.

3. Дитизон, раствор, 50 мг/100 мл CCl_4; 25 мг/100 мг ацетона.

4. Кислота соляная, 0,1 н., 6 н.

5. Натрий уксуснокислый, 0,5 М раствор.

6. Натрий серноватистокислый, 30% раствор.

7. Спирт этиловый.

8. Трилон Б, 0,01 н. раствор.

9. Углерод четыреххлористый.

10. Ацетон.

Ход анализа. 1. Обработку пробы осуществляют общепринятыми методами. Сухой остаток растворяют в 6 н. соляной кислоте. В анализируемый раствор вносят 1 мл цинка в качестве носителя.

2. Раствор упаривают до минимального объема, разбавляют дистиллированной водой.

3. *При помощи 0,5 М раствора ацетата натрия доводят* pH раствора до 5,0—5,5 (контроль по универсальной индикаторной бумаге).

4. Для маскирования мешающих элементов добавляют 10 мл 30% раствора тиосульфата натрия.

5. Раствор количественно переносят в делительную воронку, прибавляют 5 мл раствора дитизона в четыреххлористом углероде и энергично встряхивают в течение 1 мин.

6. После расслаивания органическую фазу переносят в стакан, а водную фазу промывают 1 мл четыреххлористого углерода.

7. Повторяют экстракцию 5 мл раствора дитизона еще два раза, затем экстрагируют дитизонат цинка порциями по 1 мл раствора дитизона до тех пор, пока вновь прибавляемая порция не перестанет изменять свою окраску после 3-мин встряхивания.

8. Из объединенной органической фазы цинк реэкстрагируют в водную фазу 5 мл 0,1 н. HCl. После расслоения органическую фазу еще раз промывают 5 мл 0,1 н. HCl и отбрасывают. Из водной фазы цинк снова экстрагируют при помощи раствора дитизона в четыреххлористом углероде, как это описано в пп. 3—7. Только для маскирования мешающих элементов добавляют 2 мл раствора тиосульфата натрия.

9. Цинк реэкстрагируют из органической фазы 3 мл 0,1 н. HCl. После разделения органическую фазу еще раз промывают 2 мл 0,1 н. HCl. Водная фаза, содержащая цинк, поступает на измерение активности. В случае определения активности на γ-спектрометре, после измерения раствор из пробирки переносят в коническую колбу и определяют выход носителя.

Если же счет образца проводят на установке с торцовым счетчиком, то аликвоту раствора наносят на подложку и измеряют β-активность, а в остатке определяют содержание цинка.

Раствор, содержащий цинк, переносят в коническую колбу, приливают 20 мл дистиллированной воды, 10 мл буферного раствора, 35 мл спирта, 1 мл раствора дитизона в ацетоне и титруют 0,01 н. раствором трилона Б до перехода окраски из красной в серую (1 мл 0,01 н. трилона Б соответствует 0,327 мг Zn).

Содержание цинка рассчитывают по формуле

$$C = \frac{0{,}327VTV_0}{V_1} \text{ мг},$$

где С — содержание цинка в пробе; V — количество трилона Б, пошедшее на титрование, мл; Т — титр раствора трилона Б; V_0 — общий объем пробы, мл; V_1 — объем пробы, взятой для титрования, мл.

4.3.7. Определение стронция-90

Стронций — химический элемент II группы периодической системы элементов, подгруппы щелочноземельных металлов. Содержание стронция в земной коре $4 \cdot 10^{-2}$ масс.%. По химическим свойствам стронций сходен с кальцием и барием, в соединениях двухвалентен. Из солей стронция растворимы в воде галогениды, нитрат, ацетат. Растворимость солей стронция обычно выше растворимости солей бария, но ниже растворимости солей кальция.

Из нерастворимых солей стронция в химическом анализе используются сульфат, карбонат и оксалат. Наиболее важными радиоактивными изотопами стронция являются ^{85}Sr ($T_1/_2$ = = 64 сут, γ), ^{89}Sr ($T_1/_2$ = 50,4 сут, β), ^{90}Sr ($T_1/_2$ = 28,1 года, β). При распаде ^{90}Sr образуется ^{90}Y.

Отношение активностей ^{89}Sr и ^{90}Sr в пробах зависит от времени, прошедшего после взрыва ядерного оружия. При возрасте продуктов деления два года ^{89}Sr во внешней среде практически отсутствует.

4.3.7.1. В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И РАСТИТЕЛЬНОСТИ

4.3.7.1.1. Выделение иттрия-90 в виде оксалата

Принцип метода. Радиоактивный стронций определяют по дочернему ^{90}Y. Радиоизотопы иттрия вместе с носителем осаждают в виде оксалатов. При наличии в растворе других радионуклидов, собенно ^{144}Ce, который соосаждается с иттрием как оксалат, необходима предварительная очистка. Церий отделяют от иттрия в виде йодата.

Для полной очистки иттрия от примесей его осаждают в виде гидроокиси, а затем оксалата, используемого для измерения активности и определения выхода носителя весовым методом. Предлагаемый метод применим для проб, с момента загрязнения которых радиоизотопами прошло не менее одного года.

Реактивы. 1. Стронций азотнокислый, водный раствор, 40 мг/мл по стронцию.

2. Иттрий азотнокислый, водный раствор, 20 мг/мл по иттрию.

3. Церий азотнокислый, водный раствор, 20 мг/мл по церию.

4. Цезий азотнокислый, водный раствор, 20 мг/мл по цезию.

5. Кислота азотная, уд. вес 1,36.

6. Кислота щавелевая, 8% водный раствор.

7. Аммиак водный, 25%.

8. Аммиак, водный раствор без CO_2.

9. Калия бромат, кристаллический и насыщенный водный раствор.

10. Перекись водорода, 30%.

11. Спирт этиловый.

12. Калия йодат, 10% и 0,5% растворы в азотной кислоте (1 : 2).

Ход анализа. К навеске золы массой 20—40 г, помещенной в термостойкий стакан емкостью 250 мл, приливают по 1 мл растворов носителей стронция, иттрия, церия и цезия. Проводят дополнительное озоление пробы смесью концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода ($HNO_3 : H_2O_2 = 5 : 1$) до получения остатка белого цвета. Золу растворяют в 25 мл концентрированной HNO_3, прибавляют 100 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения на плитке, охлаждают и полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» или через фильтр Шотта № 3 с помощью водоструйного насоса. Остаток отбрасывают.

К фильтрату прибавляют 10 мл 8% щавелевой кислоты, нагревают и приливают 25% раствор аммиака до pH 1,5. Раствор с осадком выдерживают в течение 5—10 мин на кипящей водяной бане, затем охлаждают и центрифугируют 5 мин при 2500 об/мин. Центрифугат оставляют для определения в нем ^{137}Cs, а осадок, содержащий весь иттрий и часть щелочноземельных элементов, растворяют в минимальном количестве концентрированной азотной кислоты. Раствор разбавляют 50 мл воды и повторяют осаждение оксалатов.

Оксалаты смешивают с 5 мл концентрированной HNO_3 и 6 мл насыщенного раствора $KBrO_3$ и нагревают на водяной бане. После окончания реакции окисления оксалатов, которая протекает с сильным вспениванием и выделением брома, добавляют 2—3 мл раствора $KBrO_3$. Если смесь при

дальнейшем нагревании не вспенивается, добавляют 50 мл воды.

Быстро доводят pH раствора до 11 безугольным аммиаком, нагревают на водяной бане в течение 10 мин и центрифугируют выпавший осадок $Y(OH)_3$. Жидкую фазу отбрасывают. Отмечают время осаждения гидроокиси. Между первым осаждением оксалатов и осаждением $Y(OH)_3$ должно пройти не более 2—4 ч. Для отделения ^{144}Ce гидроокись иттрия растворяют в 10 мл 12 н. HNO_3, добавляют 1 мл раствора носителя церия и разбавляют водой до 20—25 мл. Прибавляют 50—100 мг кристаллического бромата калия при перемешивании до полного его растворения. Йодат церия осаждают медленным приливанием 5—10 мл 10% раствора KIO_3 в HNO_3 (1 : 2) при непрерывном перемешивании и охлаждении в ледяной воде. Выпавший осадок йодата церия оставляют на 15—20 мин, отфильтровывают, промывают 0,5% раствором KIO_3 и отбрасывают.

Раствор и промывные воды кипятят с добавлением перекиси водорода и проводят трехкратное переосаждение гидроокиси иттрия. После каждого гидроокись растворяют в 2—5 мл 12 н. HNO_3 с добавлением 50 мл воды. Последний осадок $Y(OH)_3$ растворяют в 2—5 мл 12 н. HNO_3, разбавляют 50 мл воды и нагревают на плитке или на водяной бане. К горячему раствору прибавляют 10 мл 8% щавелевой кислоты и доводят pH до 1,5 концентрированным NH_4OH. Смесь нагревают 5 мин на водяной бане и центрифугируют. Раствор отбрасывают. Осадок оксалатов в центрифужной пробирке три раза промывают порциями этилового спирта по 5 мл, затем просушивают в сушильном шкафу при температуре 110°С (30 мин), наносят равномерным слоем на предварительно взвешенную мишень, взвешивают и измеряют скорость счета на УМФ-1500. Вместо сушки оксалат может быть прокален при температуре 700—800 °С в течение 1 ч. В этом случае весовой формой будет Y_2O_3.

Концентрацию ^{90}Sr рассчитывают по формуле

$$A = \frac{NK}{\rho P f} \text{ Ки/кг.}$$

где N — скорость счета выделенного препарата ^{90}Y за вычетом фона, имп./мин; K — коэффициент перехода от имп./мин. к К для используемого прибора; ρ — поправка на химический выход иттрия; P — масса пробы, кг; f — поправка на распад ^{90}Y.

4.3.7.1.2. Выделение иттрия-90 экстракцией моноизооктиловым эфиром метилфосфоновой кислоты

Принцип метода. Он основан на избирательной экстракции моноизооактиловым метилфосфонатом (МИОМФК) ^{90}Y равновесного со ^{90}Sr из 0,3—0,4 н. азотнокислых растворов золы пищевых продуктов и растительности и измерения активности на низкофоновой установке типа УМФ. Метод применяют при загрязнении продуктов питания и растительности преимущественно ^{90}Sr. Присутствие ^{144}Ce, ^{95}Zr, ^{106}Ru допускают в соизмеримых по активности количествах. Чувствительность метода $n \cdot 10^{-12}$ Ки/проба; погрешность $\pm 20\%$.

Реактивы и материалы. 1. МИОМФК, 100%.
2. Толуол.
3. Керосин технический.
4. Хлорное железо, гидрат, 14 мг/мл по Fe.
5. Аммоний щавелевокислый, насыщенный раствор.
6. Азотная кислота концентрированная.
7. Соляная кислота концентрированная.
8. Аммиак, 25% раствор.
9. Метиловый оранжевый, индикатор.
10. Марля.
11. Калька.
12. Папиросная бумага.
13. Клей канцелярский.

Ход анализа. Определение ^{90}Sr в золе пищевых продуктов. Пробы предварительно вымытых и очищенных пищевых продуктов массой 3 кг высушивают и озоляют при температуре 400—500 °С общепринятыми методами. Хорошо озоленную пробу помещают в термостойкий стакан, вносят концентрированную HNO_3 из расчета 1,1 мл HNO_3 на каждый грамм золы и еще 33 мл концентрированной HNO_3 для получения 0,3—0,4 н. рабочего раствора, вносят туда же растворы носителей цезия и стронция. В растворенную таким образом пробу добавляют равный объем воды и кипятят 30 мин, периодически подливая воду по мере изменения объема. (Длительное кипячение необходимо для более полного перехода конденсированных фосфатов в ортофосфаты). Нерастворившиеся частицы промывают водой и отбрасывают Если проба озолена плохо, как это бывает с мясом, печенью и т. д., и после растворения остается большой остаток, его следует отфильтровать, промыть и повторно сжечь при температуре 400—500 °С, золу растворить при кипячении в раз-

бавленной 1 : 2 азотной кислоте. Далее фильтраты и промывные воды объединяют, помещают в плоскодонную 2-л колбу и доводят объем пробы водой до 1 л. Кислотность раствора должна составлять при этом 0,3—0,4 н. Для контроля за уровнем кислотности из пробы отбирают 1 мл раствора и титруют 0,1 н. NaOH в присутствии индикатора метилового оранжевого. Если кислотность раствора отклоняется от необходимой, то ее корректируют, добавляя HNO_3. После этого в раствор вносят последовательно 0,75 мл толуола, 0,25 мл керосина и 2,0 мл МИОМФК. Пробу перемешивают на аппарате для встряхивания пробирок и колб в течение 15 мин. Если образовавшийся при этом твердый экстракт недостаточно плотный, в раствор добавляют 2—3 мл раствора хлорного железа; 5 мл раствора хлорного железа добавляют в случае, когда твердый экстракт не образовался совсем. Пробу вторично перемешивают на аппарате для встряхивания до образования твердого экстракта. Экстракт отфильтровывают через двойной слой марли, приготовляя препарат для измерения активности на установке с низким фоном. Фильтрат используют для определения ^{137}Cs (с. 160).

При наличии установки типа УМФ с цилиндрическим счетчиком СТС-5 или СБМ-20 твердый экстракт наносят на мишень из кальки размером 3×6 см (рабочая площадь) и заклеивают папиросной бумагой. В таком виде мишень обвертывают вокруг счетчика. При работе на установке с торцовым счетчиком СБТ-13 твердый экстракт помещают на алюминиевую подложку диаметром 40 мм. Выделенный препарат ^{90}Y периодически проверяют на радиохимическую чистоту, наблюдая за его распадом.

Примечания: 1. В случае присутствия в пробах больших количеств ^{144}Ce (на порядок больше содержания ^{90}Sr) в раствор вносят 50 мг кристаллического перманганата калия и перемешивают до его полного растворения. Проводят экстракцию ^{90}Y совместно с ^{144}Ce, как описано выше. Экстракт отбрасывают, а в фильтрат вносят кристаллический солянокислый гидразин (~ 0,5 г) до исчезновения окраски раствора. После этого раствор, содержащий ^{90}Sr, оставляют для накопления дочернего ^{90}Y и его последующей экстракции.

2. В случае присутствия в пробах больших количеств ^{95}Zr перед осаждением оксалатов (см. ниже) в пробу необходимо внести в качестве удерживающего носителя раствор любой соли циркония.

4.3.7.1.3. Последовательное определение стронция-90 и цезия-137 из одной пробы

Золу пищевых продуктов (20—30 г), прокаленную при температуре 450 °С, помещают в термостойкий стакан, вносят носитель цезия в виде раствора любой соли, 40—50 мл «царской водки» (3 части HCl + 1 часть HNO_3) и упаривают сначала на плитке, а затем досуха под инфракрасной лампой. Если проба озолена плохо, то обработку «царской водкой» повторяют еще раз и затем растворяют в разбавленной 1 : 4 HNO_3; нерастворившуюся часть промывают 3 н. азотной кислотой, затем дистиллированной водой, озоляют повторно и растворяют в разбавленной HNO_3. Фильтраты и промывные воды объединяют, добавляют аммиак до pH 1,5 и из горячего раствора осаждают оксалаты щелочноземельных и редкоземельных элементов насыщенным раствором щавелевокислого аммония. Осадок оставляют на 1,0—1,5 ч, проверяют полноту осаждения, отделяют и промывают водой, содержащей оксалат-ионы. Фильтрат и промывные воды объединяют для последующего определения ^{137}Cs (с. 160).

Осадок оксалатов прокаливают в муфельной печи при температуре 500—600 °С в течение 2—3 ч, охлаждают и растворяют в 35 мл концентрированной HNO_3 при кипячении в течение 10 мин. Нерастворившиеся частицы отфильтровывают, промывают водой и отбрасывают. Фильтрат и промывные воды объединяют, помещают в плоскодонную 2-л колбу и доводят объем раствора до 1 л водопроводной водой. Нормальность раствора составляет 0,3—0,4. В дальнейшем анализ ведут по схеме, изложенной выше.

Концентрацию ^{90}Sr в пробе рассчитывают по формуле

$$A = \frac{N K}{\rho f P} \text{ Ки/кг},$$

где N — скорость счета выделенного препарата ^{90}Y за вычетом фона, имп/мин; ρ — поправка на химический выход ^{90}Y (в случае прямого выделения ^{90}Y равная 0,9; при последовательном определении ^{90}Sr и ^{137}Cs из одной пробы поправка составляет 0,8); P — масса пробы, кг; K — коэффициент перехода от имп./мин к Ки для используемого прибора; f — поправка на распад ^{90}Y.

4.3.7.1.4. Выделение иттрия-90 экстракцией трибутилфосфатом

Принцип метода. Он основан на избирательной экстракции ^{90}Y с носителем из концентрированных азотнокислых

растворов золы пищевых продуктов трибутиловым эфиром фосфорной кислоты (ТБФ). Метод применим в случае загрязнения пищевых продуктов преимущественно ^{90}Sr. Чувствительность метода $n \cdot 10^{-12}$ Ки/проба; погрешность $\pm 15\%$.

Реактивы. 1. ТБФ.

2. *Азотная кислота*, уд. вес 1,37.

3. Аммиак водный, 25% раствор.

4. Аммоний азотнокислый.

5. Бромкрезолпурпуровый, индикатор.

6. Раствор носителя иттрия, 20 мг/мл по металлу.

Приготовление реактивов. Равновесный ТБФ. Очищенный ТБФ (см. с. 132) встряхивают два раза с равными объемами концентрированной HNO_3.

Приготовление других реактивов см. на с. 132.

Ход анализа. При нагревании в концентрированной HNO_3 20—30 г золы пищевых продуктов растворяют из расчета 5—8 мл кислоты на 1 г золы, предварительно внеся 30—40 мг иттрия-носителя. Пробы золы, содержащие большое количество кремневой кислоты, предварительно выпаривают несколько раз досуха с соляной кислотой, осадок 5—6 раз промывают азотной кислотой и отбрасывают. Промывные воды объединяют с основным раствором.

Объединенный раствор (~9 н. по азотной кислоте) охлаждают до комнатной температуры, помещают в делительную воронку и проводят последовательно три экстракции равновесным ТБФ, насыщенным концентрированной HNO_3. Соотношение объемов органической и водной фаз составляет при этом 0,5 : 1.

Объединенные органические фазы промывают 3—4 раза концентрированной HNO_3, насыщенной азотнокислым аммонием (соотношение фаз 1 : 0,5) и реэкстрагируют ^{90}Y двукратной промывкой дистиллированной водой, подогретой до температуры 60—70 °С.

Гидроокись иттрия осаждают из горячего раствора 25% аммиаком в присутствии индикатора бромкрезолпурпурного. Полученный осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой, подсушивают на фильтре, помещают во взвешенный тигель и прокаливают в муфеле при температуре 900 °С до постоянной массы. Если при осаждении вместе с гидроокисью иттрия выпадает гидроокись железа, то иттрий переосаждают щавелевой кислотой. Оксалат иттрия

прокаливают при температуре 900—1000 °С в течение 1 ч до окиси иттрия. После прокаливания тигель взвешивают для определения выхода по носителю. Из осадка готовят мишень для измерения активности на низкофоновой установке типа УМФ.

4.3.7.2. В ЗОЛЕ КОСТНОЙ ТКАНИ

4.3.7.2.1. Выделение иттрия-90 экстракцией моноизооктиловым эфиром метилфосфоновой кислоты

Принцип метода. Он основан на избирательной экстракции ^{90}Y без носителя из 0,3—0,4 н. азотнокислых растворов золы костной ткани и зубов МИОМФК и измерении выделенной активности на низкофоновой установке типа УМФ. Чувствительность метода $n \cdot 10^{-12}$ Ки/проба, погрешность $\pm 10\%$.

Реактивы и материалы. 1. МИОМФК.
2. Толуол, ч.д.а.
3. Керосин технический.
4. Хлорное железо, гидрат, 14 мг/мл по Fe^{+3}.
5. Аммоний щавелевокислый, насыщенный раствор.
6. Азотная кислота концентрированная.
7. Соляная кислота концентрированная.
8. Аммиак, 25% раствор.
9. Метиловый оранжевый, индикатор.
10. Марля.
11. Калька.
12. Папиросная бумага.
13. Клей канцелярский.

Ход анализа. Навеску золы (20—40 г) растворяют при нагревании в концентрированной HNO_3 из расчета 1,1 мл кислоты на 1 г золы и еще 33 мл HNO_3, необходимой для создания 0,3—0,4 нормальности рабочего раствора. Раствор помещают в плоскодонную 2-л колбу и доводят объем водой до 1 л. В раствор вносят последовательно 2 мл МИОМФК, 0,75 мл толуола, 0,25 мл керосина, 5 мл раствора $FeCl_3$.

Пробу перемешивают на аппарате для встряхивания в течение 15 мин. Образующийся при этом твердый экстракт отфильтровывают через двойной слой марли и приготовляют препарат для измерения β-активности ^{90}Y на низкофоновой установке типа УМФ.

Приготовление препарата для измерения и расчета концентрации см. на с. 128, 129.

4.3.7.2.2. Выделение иттрия-90 экстракцией трибутилфосфатом

Принцип метода. Он основан на преимущественной экстракции (по сравнению с другими продуктами деления урана) ^{90}Y трибутилфосфатом из азотнокислых растворов. Это позволяет выделить ^{90}Y из раствора золы костей и по его активности определить содержание ^{90}Sr в исследуемой пробе.

При помощи этого метода можно определить содержание ^{90}Sr в костях или зубах людей и животных, активность которых обусловлена главным образом активностью этого изотопа.

Реактивы. 1. ТБФ.

2. Азотная кислота концентрированная.
3. Аммиак водный 25% раствор.
4. Кальций, окись.
5. Кальций азотнокислый.
6. Аммоний азотнокислый.
7. Бромкрезоловый пурпуровый, индикатор.
8. Раствор носителя иттрия 20 мг/мл по металлу.

Приготовление реактивов. 1. Очистка ТБФ. ТБФ квалификации «ч» встряхивают два раза в течение 1—3 мин с 2% раствором углекислого натрия, затем два раза с дистиллированной водой, нагретой до температуры 60—70 °С. Исходные объемы ТБФ и промывной жидкости берут равными.

2. Равновесный ТБФ. Очищенный ТБФ встряхивают два раза с равными объемами 4 н. HNO_3, насыщенной азотнокислым кальцием. Раствор нитрата кальция в кислоте сохраняют для последующих обработок ТБФ, корректируя время от времени его состав.

3. Промывная жидкость. Приготовляют насыщением концентрированной HNO_3 нитратом аммония.

4. Регенерация ТБФ. Весь ТБФ, бывший в употреблении сливают в делительную воронку, встряхивают с 2% раствором углекислого натрия, а затем с дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной воды. Очищенный ТБФ встряхивают с равным объемом 4 н. азотной кислоты, насыщенной нитратом кальция. После этого ТБФ готов к употреблению.

Примечание. Для получения 4 н. HNO_3, насыщенной $Ca(NO_3)_2$, нужно взять 333 мл 12 н. HNO_3 или 345 мл 11,7 н. HNO_3 с уд. весом 1,34, 1080 г $Ca(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ и довести объем раствора до 1 л.

Ход анализа. К навеске золы костей, растертой в ступке и помещенной в термостойкий стакан, добавляют 30—40 мг иттрия в виде раствора какой-либо его соли. Золу растворяют в концентрированной HNO_3 (12 н.) из расчета 4,2 мл HNO_3 на 1 г золы. Растворение происходит быстро при слабом нагревании и помешивании.

К полученному охлажденному раствору добавляют осторожно окись кальция из расчета 120 мг CaO на 1 мл и снова слегка нагревают до полного растворения CaO.

Раствор помещают в делительную воронку (или центрифужную пробирку с пришлифованной пробкой) и проводят три последовательные экстракции иттрия равновесным ТБФ. Соотношение объемов органической и водной фаз составляет при этом 0,5 : 1. Экстракцию проводят в течение 10 мин на аппарате для встряхивания или вручную. Затем дают фазам разделиться путем отстаивания. Обе фазы должны быть совершенно прозрачными. Время отделения первой органической фазы записывают.

Органические фазы сливают последовательно в один сосуд (вторую делительную воронку) и промывают два раза концентрированной HNO_3, насыщенной нитратом аммония, при соотношении фаз 1 : 0,5. Промывную жидкость отбрасывают, а из фазы ТБФ извлекают иттрий реэкстракцией дистиллированной водой, подогретой до температуры 60—70 °С (соотношение фаз 1 : 0,5). Реэкстракцию проводят дважды.

Реэкстракты сливают последовательно в один стакан, добавляют несколько капель индикатора бромкрезолового пурпурового и осаждают гидрат окиси иттрия безугольным аммиаком, приливая его до перехода окраски индикатора от желтой к фиолетовой. Раствор с осадком слегка нагревают на водяной бане для коагуляции осадка и фильтруют через беззольный фильтр. Затем осадок подсушивают, озоляют и прокаливают в муфельной печи при температуре 900 °С во взвешенном тигле в течение 1 ч. Полученную окись иттрия охлаждают в эксикаторе и взвешивают для определения химического выхода.

Затем из осадка окиси иттрия приготовляют препарат для измерения активности ^{90}Y на установке с низким фоном.

Расчет концентрации ^{90}Sr в пробе приведен на с. 126.

4.3.7.3. В ПОЧВЕ

Принцип оксалатного метода. Метод основан на выделении ^{90}Sr путем осаждения оксалатов стронция и кальция из

солянокислой почвенной вытяжки, радиохимической очистке нуклида от мешающих примесей и последующем определении по дочернему ^{90}Y.

Реактивы. 1. Раствор носителя стронция (хлористого или азотнокислого), 100 мг стронция/мл.

2. Раствор носителя иттрия (хлористого или азотнокислого), 10 мг иттрия/мл.

3. Раствор носителя бария (хлористого или азотнокислого), 10 мг бария/мл.

4. Раствор хлорного железа, 5 мг железа/мл.

5. Раствор уксуснокислого аммония, 50%.

6. Раствор двухромовокислого аммония (А) 10%.

7. Раствор двухромовокислого аммония (Б): 20 мл раствора (А) разбавляют 1 л воды.

8. Азотная кислота концентрированная.

9. Соляная кислота концентрированная.

10. Аммиак, не содержащий CO_2.

11. Щавелевая кислота.

12. Щавелевокислый аммоний.

13. Уксуснокислый аммоний.

14. Углекислый аммоний.

15. Бромная вода.

16. Этиловый спирт.

Ход анализа. Воздушносухую почву взвешивают, растирают в ступке и просеивают через сито с диаметром отверстия 1 мм. Методом квартования отбирают среднюю пробу массой 500 г и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105—110 °С в течение 6—12 ч. При наличии в пробах почв остатков растений (корни, травянистый покров и т. д.) их взвешивают отдельно и озоляют при температуре около 450—500 °С. Если присутствует каменистая фракция, ее обрабатывают 6 н. соляной кислотой, прибавляют к раствору носитель и анализируют как почву.

Массу навесок рассчитывают таким образом, чтобы суммарная масса почвы и растительной части пробы составляла 500 г. Золу либо присоединяют к почве, либо обрабатывают кипячением с 6 н. HCl и раствор присоединяют к основной солянокислой вытяжке. Почву помещают в 1,5-л стакан, прибавляют 2 мл раствора соли стронция (100 мг стронция) и 250 мл воды. После тщательного перемешивания осторожно приливают 250 мл 12 н. HCl и продолжают непрерывно перемешивать в течение 30 мин при кипячении. Солянокислый экстракт фильтруют через два бумажных фильтра на ворон-

ке Бюхнера. Остаток промывают 500 мл горячей воды, переносят в стакан и повторяют обработку 500 мл 6 н. соляной кислоты. Смесь фильтруют, остаток промывают горячей водой до обесцвечивания промывной жидкости и отбрасывают.

К объединенным солянокислым экстрактам и промывным водам (в 2,5—3-л стаканах или колбах) прибавляют 100 г кристаллической щавелевой кислоты и 25 мл 50% раствора уксуснокислого аммония, нагревают до растворения кристаллов и осторожно нейтрализуют аммиаком до pH 4, контролируя кислотность раствора индикаторной бумажкой. Раствор с осадком оставляют не менее, чем на 4 ч (лучше на ночь). Если до достижения pH 4 осадок окрашивается в бурый цвет гидроокиси железа, то добавляют еще 50 г щавелевой кислоты для связывания железа в растворимый оксалатный комплекс. Осадок оксалатов щелочноземельных элементов отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой, переносят в стакан и растворяют в 6 н. соляной кислоте. Раствор разбавляют водой до 0,5—1,0 л и повторяют осаждение оксалатов при нагревании жидкости почти до кипения с добавлением 50 г щавелевой кислоты и аммиака до pH 4.

Осадок оксалатов отфильтровывают на воронке Бюхнера через фильтр «синяя лента», промывают горячей водой, переносят в фарфоровый тигель, высушивают при температуре 150—200°С и прокаливают в муфельной печи при температуре 700—800°С в течение 1 ч. Окислы растворяют в минимальном количестве 6 н. HCl при нагревании. Раствор разбавляют водой до 300—400 мл и кипятят до удаления CO_2. К горячему раствору осторожно прибавляют по каплям аммиак, не содержащий CO_2, затем 10 мл бромной воды (для окисления марганца) и нагревают 15 мин, не доводя до кипения. Добавляют еще 5 мл бромной воды и опять нагревают 15 мин. Осадок отфильтровывают и промывают горячим раствором хлорида аммония (10 мл аммиака и 10 г хлористого аммония на 1 л раствора). Если осадок гидроокисей большой, то его переосаждают и фильтрат присоединяют к основному раствору, осадок отбрасывают. Фильтрат и промывные воды кипятят для удаления брома и добавляют твердую соль или насыщенный раствор карбоната аммония до полного осаждения карбонатов стронция и кальция. Осадок отделяют фильтрованием или центрифугированием, промывают водой и растворяют в минимальном объеме 6 н. соляной кислоты.

Раствор разбавляют водой до 20—30 мл (если содержание кальция велико, то объем раствора составляет 50—70 мл), прибавляют 2 мл раствора бария, каплю индикатора метил-рота и нейтрализуют разбавленным раствором аммиака. *Избыток аммиака нейтрализуют 2 н. азотной кислотой*, добавляют еще одну каплю кислоты и ацетат аммония (его объем составляет 50% от объема раствора). Раствор нагревают и прибавляют 0,5—1 мл 10% $(NH_4)_2Cr_2O_7$ при энергичном потирании стеклянной палочкой о стенку. После охлаждения осадок хромата бария отфильтровывают и промывают небольшим количеством раствора Б. Фильтрат нагревают и повторяют осаждение хромата бария прибавлением при помешивании 2 мл раствора соли бария. Осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством раствора Б и отбрасывают. К фильтрату с промывными водами добавляют аммиак до щелочной реакции, нагревают почти до кипения и осаждают карбонаты кальция и стронция прибавлением насыщенного раствора углекислого аммония. Осадок центрифугируют или фильтруют, промывают водой (три раза по 5 мл) и растворяют в 30—50 мл 2 н. соляной кислоты. Добавляют 1 мл раствора железа, кипятят до удаления CO_2 и *осаждают* $Fe(OH)_3$ *аммиаком, не содержащим* CO_2. Осадок отделяют фильтрованием или центрифугированием, промывают горячей водой (3 раза по 5—8 мл) и отбрасывают. Фильтрат с промывными водами подкисляют разбавленной HCl, прибавляют 1 мл раствора соли железа и повторяют два раза осаждение гидроокиси. Время последнего осаждения гидроокиси записывают.

Раствор нагревают почти до кипения, осаждают карбонаты прибавлением насыщенного раствора $(NH_4)_2CO_3$, оставляют на 20—30 мин, затем фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», осадок промывают водой и растворяют в минимальном объеме 6 н. HCl.

Раствор переносят в мерную колбу и определяют в аликвотной части методом фотометрии пламени содержание стронция-носителя. К оставшейся части раствора прибавляют 1 мл раствора соли иттрия и оставляют на накопление ^{90}Y.

При анализе почвенных образцов, в которых отсутствует ^{140}Ba операцию осаждения хромата бария опускают; отделение от радия достигают двукратным осаждением гидроокисей. Через 6 сут раствор кипятят для удаления CO_2 и осаждают $Y(OH)_3$ добавлением аммиака, не содержащего CO_2.

Осадок фильтруют через бумажный фильтр, промывают горячей водой три раза (по 3—5 мл). Фильтрат и промывные воды сохраняют для последующих выделений ^{90}Y. Осадок растворяют в минимальном количестве 6 н. HCl. К раствору добавляют стронций (7,5 мг Sr^{2+}) и повторяют осаждение $Y(OH)_3$ прибавлением аммиака, не содержащего CO_2. Осадок отделяют центрифугированием или фильтрованием и растворяют в минимальном объеме горячей 0,5 н. HCl. Фильтр промывают три раза, используя по 3—5 мл 0,5 н. HCl.

Раствор (pH 1,5) нагревают почти до кипения и осаждают $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ прибавлением насыщенного раствора $H_2C_2O_4$ до полного выделения осадка. Последний отделяют центрифугированием, промывают спиртом и спиртовую взвесь капилляром, переносят на бумажный фильтр (предварительно промытый спиртом и взвешенный), находящийся в специальной разборной воронке для фильтрования. Затем фильтр с осадком подсушивают на воздухе, взвешивают, вкладывают в пакетик из папиросной бумаги и измеряют β-активность препарата.

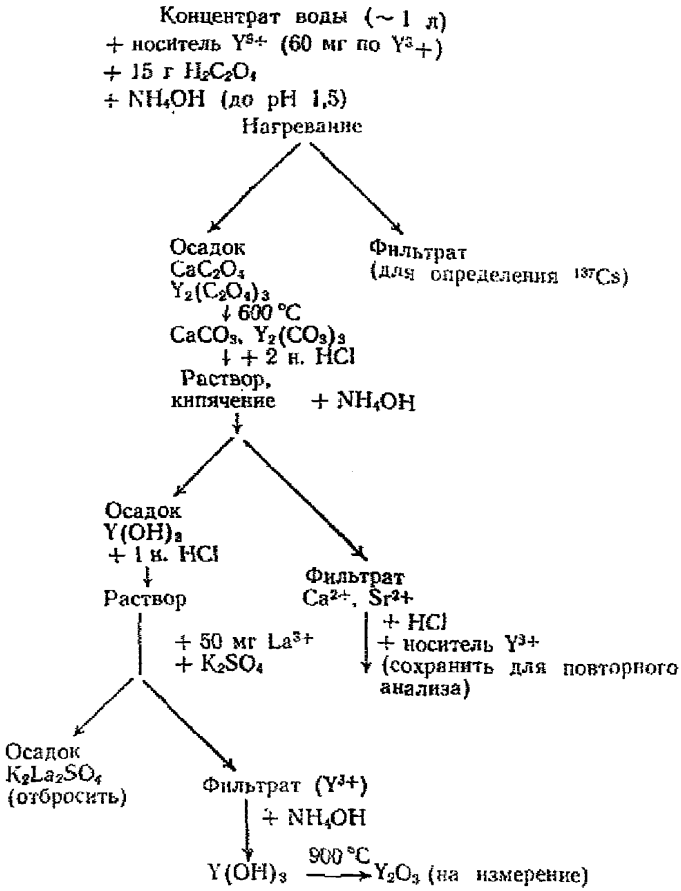
Концентрацию ^{90}Sr в пробе рассчитывают по формуле

$$A = \frac{NK}{f_1 f_2 \rho \rho_1 P_0} \text{ Ки/кг},$$

где N — скорость счета выделенного препарата без фона, имп./мин; ρ — поправка на выход носителя стронция; ρ_1 — поправка на выход носителя иттрия; f_1 — поправка на распад ^{90}Y за время, прошедшее с момента отделения ^{90}Y от ^{90}Sr до момента измерения активности; f_2 — поправка на неполноту накопления ^{90}Y в растворе ^{90}Sr; P_0 — масса пробы взятой для анализа, кг; K — коэффициент перехода от имп./мин к Ки для используемого прибора.

4.3.7.4. В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПРОДУКТАМИ ДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТОМ БОЛЕЕ ОДНОГО ГОДА

После концентрирования и установления радиоактивного равновесия ^{90}Sr определяют по дочернему ^{90}Y экстракцией МИОМФК или ТБФ по методике, приведенной на с. 127, 129, или оксалатным методом по схеме.



4.3.8. Определение стронция-89 в пищевых продуктах, растительности и костной ткани

Принцип метода. Он основан на осаждении радиоизотопов стронция с носителем дымящей азотной кислотой и измерении активности ^{89}Sr через алюминиевый фильтр толщиной от 90 мг/см² до 110 мг/см². Чувствительность метода $5 \cdot 10^{-12}$ Ки/проба; погрешность ±15%.

Реактивы. 1. Азотная кислота дымящая, уд. вес 1,49—1,51.
2. Уксусная кислота концентрированная.
3. Калий хромовокислый, 5% раствор.
Остальные реактивы перечислены на с. 124—125.

Ход анализа. Растворяют 10—20 г золы в 100—150 мл 6 н. азотной кислоты. Прибавляют растворы носителей стронция, иттрия, лантана (по 100 мг в расчете по металлу). Отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтрат выпаривают до сиропообразного состояния. Приливают 50—100 мл дымящей азотной кислоты и оставляют на 2 ч, охлаждая проточной водой (~ 10 °С). Сливают (центрифугируют, отфильтровывают через стеклянный фильтр) и отбрасывают раствор. Осадок растворяют в минимальном количестве (30—50 мл) воды. Раствор выпаривают почти досуха. Охлаждают и приливают 30—50 мл дымящей азотной кислоты. При анализе проб молока и костей переосаждают нитрат стронция еще не менее трех раз. Осадок растворяют в дистиллированной воде и приливают раствор бария-носителя (~ 30 мг Ba^{2+}). Подщелачивают раствор аммиаком, а затем подкисляют уксусной кислотой до pH 4. Раствор нагревают до кипения и по каплям при перемешивании приливают 5% раствор хромата калия. Выпавший осадок хромата бария, содержащий ^{140}Ba, отфильтровывают и отбрасывают. К фильтрату приливают раствор соли железа (~ 50 мг Fe^{3+}) и осаждают гидроокиси железа и иттрия безугольным аммиаком. Осадок отфильтровывают и отбрасывают. Время отделения ^{90}Y от ^{90}Sr записывают. С этого момента до измерения скорости счета осадка стронция должно пройти не более 2—3 ч. За это время в осадке накопится лишь 2—3% от равновесного количества ^{90}Y. К фильтрату приливают насыщенный раствор карбоната аммония до полного осаждения карбоната стронция. Осадок отфильтровывают, высушивают и прокаливают при температуре 900—1000 °С. Для измерения активности на подложку берут такое количество осадка окиси стронция, при котором отградуирован счетчик. Активность измеряют через алюминиевый фильтр толщиной 90—110 мг/см², в 16 раз уменьшающий скорость счета ^{90}Sr и только в два раза ^{89}Sr. Количество стронция в пробе определяют методом фотометрии пламени или методом, указанным на с. 217.

Концентрацию ^{89}Sr в пробе вычисляют по формуле

$$A = \frac{NK}{pP} \text{ Ки/кг (л)},$$

где N — скорость счёта выделенного препарата за вычетом фона, имп./мин; ρ — химический выход стронция; P — масса пробы, взятой на анализ, кг; K — коэффициент перехода от имп./мин к Ки для ^{89}Sr.

Примечание. При определении коэффициента перехода от имп./мин к Ки измеряют скорость счета эталонного препарата ^{89}Sr, прикрыв его алюминиевой фольгой толщиной 90—110 мг/см^2.

4.3.9. Определение иттрия-90, иттрия-91, церия-141 и церия-144 в объектах внешней среды

Иттрий — химический элемент III группы периодической системы элементов. Среднее содержание иттрия в земной коре $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ масс.%. В природе всегда встречается совместно с элементами иттриевой, а иногда и цериевой группы. Ионы Y^{3+} в растворах бесцветны. Хлорид, нитрат, ацетат, сульфат иттрия растворимы в воде. Иттрий образует с солями одновалентных металлов двойные и комплексные соли: $Me[Y(SO_4)_2]$ и $Me_3[Y(SO_4)_3]$; $Me_3[Y(CO_3)_2]$ и $Me[Y(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$. В разведенных растворах соли иттрия гидролизуются. Иттрий может быть определен осаждением гидроокиси или оксалата с последующим прокаливанием до Y_2O_3. Осаждение оксалата используют для весового, объемного потенциометрического и других методов определения.

Наиболее важными изотопами иттрия являются ^{90}Y ($T_{1/2}$ = = 64,4 ч, β) и ^{91}Y ($T_{1/2}$ = 58,5 сут, β), получающиеся при β-распаде ^{90}Sr и ^{91}Sr.

Церий принадлежит к группе лантаноидов, но отличается от других членов ряда тем, что существует в трех- и четырехвалентном состояниях и потому легко от них отделяется.

Трехвалентный церий образует малорастворимые в воде и разбавленных минеральных кислотах фториды и оксалаты. К труднорастворимым в воде солям относятся фосфаты, карбонаты, ферроцианиды, двойные сульфаты, используемые для отделения церия от элементов иттриевой подгруппы. Церий так же, как и иттрий, образует комплексные соединения.

Соли четырехвалентного церия в водных растворах — сильные окислители. Гидроокись Ce^{4+} осаждается из растворов при pH 1, что позволяет отделить церий (после окисления Ce^{3+} до Ce^{4+}, например броматом) от других лантанои-

дов. Для этой цели используют также осаждение труднорастворимого в кислотах йодата церия $Ce^{4+} + IO \rightarrow Ce(IO_3)_4$.

Важнейший из изотопов церия — ^{144}Ce имеет $T_{1/2}$ = = 284,5 сут. Этот изотоп принадлежит к числу наиболее долгоживущих продуктов деления. При распаде он превращается в ^{144}Pr, который также является β-излучателем ($T_{1/2}$ = = 17,5 мин, $E_{макс}$ = 2,98 МэВ). Пара изотопов $^{144}Ce + ^{144}Pr$ представляет собой источник проникающего β- и γ-излучения. Важный радиоизотоп с радиационно-гигиенической точки зрения также и ^{141}Ce ($T_{1/2}$ = 33,1 сут).

Радиохимические методы выделения изотопов редкоземельных элементов (в частности церия) и иттрия из растворов включают две стадии: 1 — групповое отделение от балластных элементов (Fe, Al и др.); 2 — отделение радиоизотопов редкоземельных элементов друг от друга.

Для группового выделения используют осаждение гидроокисей, фторидов и оксалатов носителей церия, лантана и иттрия

$$Me(NO_3)_3 + 3\,H_2C_2O_4 \rightarrow Me_2(Ce_2O_4)_3 + 6\,HNO_3,$$
$$Me(NO_3) + 3\,HF \rightarrow MeF_3 + 3\,H_2O,$$
$$Me(NO_3)_3 + 3\,NH_4OH \rightarrow Me(OH)_3 + 3\,NH_4NO_3.$$

Для отделения иттрия от церия используют осаждение двойных сульфатов Ce^{3+}, $Y^{3+} + K_2SO_4 \rightarrow K_2(Ce_2)(SO_4)_4 + Y^{3+}$, для отделения церия от лантана — осаждение йодата четырехвалентного церия.

Основные трудности при выделении суммы радионуклидов церия и иттрия из растворов обусловлены присутствием в них больших количеств солей железа, алюминия и, главное, фосфатов. Железо и алюминий образуют со щавелевой и фтористоводородной кислотами растворимые комплексные соединения, которые снижают полноту осаждения оксалатов (фторидов) редкоземельных элементов. Влияние этих элементов зависит от их концентраций. Ионы фосфорной кислоты препятствуют осаждению гидроокисей редкоземельных элементов.

Принцип метода. Он основан на групповом осаждении изотопов редких земель с носителем лантаном, в виде оксалатов и гидроокисей, и последующем разделении редкоземельных элементов.

Церий отделяют от иттрия осаждением двойного сульфата церия и калия — $Ce_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$. Церий отделяют от

лантана осаждением йодата четырехвалентного церия — $Ce(IO_3)_4$.

Реактивы. 1. Растворы носителей: а) лантан азотнокислый, 50 мг лантана в 1 мл; б) иттрий азотнокислый, 20 мг иттрия в 1 мл; в) церий азотнокислый, 50 мг церия в 1 мл; г) стронций азотнокислый, 50 мг стронция в 1 мл; д) цезий азотнокислый, 50 мг цезия в 1 мл.

2. Кислота соляная концентрированная, 2, 1, 0,5 н.
3. Пергидроль.
4. Кислота щавелевая, насыщенный раствор.
5. Аммиак, 25% раствор.
6. Аммоний щавелевокислый, 2% раствор.
7. Сульфат калия кристаллический.
8. Бромат калия кристаллический.
9. Йодат калия, 10% раствор в азотной кислоте.
10. Натрий едкий, насыщенный раствор.
11. Кислота азотная, 1 : 2.

Ход анализа. Навеску золы (5—10 г) аспирационных, седиментационных проб или пробы почвы помещают в фарфоровую чашку, добавляют в качестве носителей по 50 мг лантана, иттрия и церия, а также удерживающие носители стронция и цезия (по 100 мг).

Помещают чашку на водяную баню, добавляют концентрированную соляную кислоту (*из расчета 2—3 мл на 1 г золы*) и высушивают содержимое досуха при постоянном перемешивании. Операцию повторяют 2—3 раза для переведения кремния в нерастворимую форму.

Сухой остаток переносят в стакан, добавляют 100—150 мл 0,5 н. соляной кислоты и кипятят в течение 30 мин. Перед началом и в процессе кипячения добавляют перекись водорода.

Отфильтровывают раствор, не перенося осадок на фильтр. Осадок в стакане вновь заливают кислотой, кипячение и фильтрование повторяют. Остаток, содержащий не больше 10% определяемых изотопов, отбрасывают*.

Объединенные фильтраты нагревают до температуры 80 °С, к ним добавляют 30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и по каплям, при энергичном перемешивании, 25% раствор аммиака до pH 1,5 (по индикаторной бумаге). Дают белому кристаллическому осадку оксалатов редких зе-

* При необходимости получения более точных результатов пробу растворяют полностью с помощью HF.

медь и кальция отстояться 30—60 мин. Проверяют полноту осаждения.

Осадок отфильтровывают, промывают небольшими порциями холодного 2% раствора оксалата аммония. Фильтрат и промывные воды отбрасывают.

Переносят осадок в стакан, растворяют в горячей 2 н. соляной кислоте (400—500 мл) и, добавив 2 г щавелевой кислоты, доводят pH до 1,5. Осадок отфильтровывают, промывают небольшими порциями 2% раствора оксалата аммония, высушивают и прокаливают при температуре 500—600 °С в течение 1 ч до карбонатов.

Карбонаты растворяют в 50—70 мл 2 н. соляной кислоты при нагревании. В процессе растворения добавляют несколько капель перекиси водорода и кипятят 15—20 мин для удаления углекислого газа.

Из разбавленного до 200 мл водой раствора, нагретого до температуры 80 °С, безугольным аммиаком осаждают гидроокиси иттрия, лантана и церия. Осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза небольшими порциями горячей воды, в которую добавлено несколько капель аммиака (время отделения гидроокисей является временем отделения ^{90}Y от ^{90}Sr, которое записывают). Фильтрат оставляют для определения радиоизотопов стронция.

Осадок гидроокисей церия, иттрия и лантана растворяют в минимальном (30—40 мл) объеме 1 н. соляной кислоты. Раствор насыщают мелкорастертым сульфатом калия. Через 1 ч, когда $K_2(La, Ce)_2(SO_4)_4$ осядет, а раствор над ним, содержащий иттрий, станет прозрачным, отфильтровывают осадок и промывают его раствором 1 н. соляной кислоты, насыщенной сульфатом калия. Осадок сохраняют для определения ^{141}Ce, ^{144}Ce и радионуклидов группы лантана. К фильтрату, содержащему иттрий, приливают раствор лантана (50 мг La^{3+}). Осадок $K_2La_2(SO_4)_4$ отфильтровывают и отбрасывают.

Раствор иттрия разбавляют водой до 100—150 мл, нагревают до температуры 80 °С и осаждают безугольным аммиаком гидроокись. Осадок отфильтровывают, промывают несколько раз горячей водой, содержащей аммиак. Фильтрат отбрасывают.

Осадок гидроокиси иттрия растворяют в 30—40 мл 2 н. соляной кислоты, нагревают до температуры 80 °С, приливают 10—15 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и затем аммиак до pH 1,5. Оксалат иттрия отфильтровывают,

промывают 2—3 раза 2% раствором оксалата аммония, высушивают и прокаливают 30—40 мин при температуре 900 °С.

Прокаленный осадок измельчают в тигле стеклянной палочкой, переносят на взвешенную алюминиевую подложку, распределяют равномерно и взвешивают. По разности массы подложки с осадком и пустой подложки вычисляют массу Y_2O_3 и рассчитывают химический выход иттрия. При необходимости определения ^{91}Y оставляют осадок на 14 сут до полного распада ^{90}Y. Измеряют скорость счета препарата и вычисляют концентрацию ^{91}Y в пробе.

Осадок $K_2(La, Ce)_2(SO_4)_4$ растворяют в минимальном количестве горячей 1 н. соляной кислоты. Прибавляют 60 мг (в расчете на окись) иттрия. Охлаждают, насыщают растертым сульфатом калия. Осадок сульфатов калия, лантана и церия отфильтровывают, фильтрат отбрасывают. Осадок сульфатов растворяют в 70—100 мл 2 н. соляной кислоты, нагревают до температуры 80 °С и безугольным аммиаком осаждают гидроокись лантана и церия. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, содержащей аммиак. Фильтрат и промывные воды отбрасывают. Растворяют осадок в минимальном (~ 25 мл) количестве 6 н. азотной кислоты. Упаривают полученный азотнокислый раствор до 10—15 мл, добавляют 300—400 мг бромата калия и оставляют на 5—7 мин для окисления Ce^{3+} в Ce^{4+}. Затем добавляют 3-кратный объем раствора йодата калия для осаждения йодата церия. Для приготовления осадителя 15 г KIO_3 растворяют в 100 мл воды и добавляют 50 мл концентрированной азотной кислоты.

Выпавший осадок йодата оставляют при периодическом перемешивании в холодном месте на 3—4 ч (лучше на ночь). Отфильтровывают осадок через фильтр «синяя лента», промывают 2—3 раза промывной жидкостью. (Для приготовления промывной жидкости 8 г KIO_3 растворяют в 800 мл воды и добавляют 50 мл концентрированной азотной кислоты). Фильтрат, содержащий ^{140}La и другие нуклиды группы лантана, отбрасывают. Растворяют йодат церия в горячей 2 н. соляной кислоте, к которой добавлено несколько капель перекиси водорода.

К полученному солянокислому раствору, содержащему ^{141}Ce, ^{144}Ce, по каплям добавляют до щелочной реакции насыщенный раствор едкого натрия. (Избыток щелочи добавлять не рекомендуется).

Выпавший осадок гидроокиси церия отфильтровывают и 6—7 раз промывают горячей водой. Фильтрат и промывные воды отбрасывают. Осадок растворяют в минимальном количестве 6 н. азотной кислоты, приливают раствор лантана (~ 60 мг) и повторяют осаждение йодата церия после его окисления до четырехвалентного, как описано выше. Осадок $Ce(IO_3)_4$ отфильтровывают, фильтрат отбрасывают. Растворяют осадок в 50—70 мл 2 н. соляной кислоты, добавляют 15—16 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и доводят аммиаком pH до 1,5.

Осадок оксалата церия отфильтровывают, промывают 2% раствором оксалата аммония, высушивают, прокаливают 30 мин при температуре 900 °С и после охлаждения взвешивают для определения химического выхода носителя. Далее осадок поступает на измерение β-активности.

Измерение скорости счета осадка окиси иттрия, содержащего ^{90}Y и ^{91}Y, производят в течение 3 сут с интервалом в 24 ч, а затем один раз через 14 сут (к этому времени остается 2% ^{90}Y). Если через 14 сут активность осадка превысит 2% от первоначальной, то это означает, что в пробе присутствует ^{91}Y. Далее можно определить скорость счета от ^{91}Y и ^{90}Y.

$$N_{90Y} = N_{\Sigma} - N_{91Y} \exp\frac{0{,}693 \cdot 14 \cdot 24}{58{,}5},$$

$$A_{91Y} = \frac{N_{91Y} K_{91Y}}{f \rho P} \text{ Ки/кг (л)},$$

где N_{Σ} — скорость счета препарата при первом измерении ($^{90}Y + ^{91}Y$); N_{91Y} — скорость счета препарата через 14 сут после первого измерения (^{91}Y); $\exp\frac{0{,}693 \cdot 14 \cdot 24}{58{,}5}$ — коэффициент, учитывающий распад ^{91}Y за 14 сут, N_{90Y} — скорость счета ^{90}Y в первые сутки измерения; K_{91Y} — коэффициент пересчета от имп./мин к Ки для используемого прибора; f — поправка на распад ^{91}Y; P — масса пробы, кг(л); ρ — химический выход иттрия, доли.

Осадок CeO_2 наносят на подложку и измеряют скорость счета препарата, закрытого алюминиевым фильтром, толщиной 60 мг/см², равной полному пробегу β-частиц ^{144}Ce.

$$N_1 = 0{,}094\, N_{141Ce} + 0{,}8\, N_{144 Pr}$$

Затем измеряют скорость счета того же препарата, закрытого алюминиевым фильтром толщиной 207 мг/см², *равной полному пробегу* β-*частиц* ^{141}Ce *и слою половинного* ослабления β-частиц ^{144}Pr. $N_2 = 0{,}5\ N_{144_{Pr}}$.

Решают совместно уравнения для N_1 и N_2

$$N_{144_{Pr}} = \frac{N_2}{0{,}5},$$

$$N_{141_{Ce}} = \frac{N_1 - \frac{0{,}8 \cdot N_2}{0{,}5}}{0{,}094}.$$

Рассчитывают концентрацию ^{144}Ce в пробе

$$A_{144_{Ce}} = \frac{N_{144_{Pr}} K_{144_{Pr}}}{\rho P}\ \text{Ки/кг},$$

где $N_{144_{Pr}}$ — скорость счета ^{144}Pr имп./мин; $K_{441_{Pr}}$ — коэффициент пересчета для ^{144}Pr (*при* 207 *мг/см*²); ρ — *химический* выход, доли; P — масса навески анализируемой пробы, кг.

Рассчитывают концентрацию ^{141}Ce в пробе

$$A_{141_{Ce}} = \frac{N_{141_{Ce}} K_{141_{Ce}}}{\rho P}\ \text{Ки/кг};$$

где $N_{141_{Ce}}$ — скорость счета ^{141}Ce, имп./мин; $K_{141_{Ce}}$ — коэффициент пересчета для ^{141}Ce (60 мг/см²); ρ — химический выход, доли; P — масса навески анализируемой пробы, кг.

4.3.10. Определение циркония-95 в почве и растительности

Цирконий — химический элемент IV группы периодической системы элементов. Порядковый номер 40, атомная масса 91,22. В состав природного циркония входят изотопы; ^{90}Zr (51,46%), ^{91}Zr (11,23%), ^{92}Zr (17,11%), ^{94}Zr (17,4%), ^{96}Zr (2,8%).

Содержание циркония в земной коре составляет $2 \cdot 10^{-2}$ масс.%.

При делении ^{239}Pu нейтронами образуются изотопы: ^{95}Zr, ($T_1/_2 = 65$ сут, максимальная энергия β-спектра 0,37 (99%) и 0,84 (1%) МэВ) и ^{97}Zr, ($T_1/_2 = 17$ ч, максимальная энергия β-спектра 1,91 МэВ). Оба изотопа в результате радиоактивного распада превращаются в радиоизотопы ниобия — ^{95}Nb и ^{97}Nb.

В соединениях цирконий четырехвалентен. Из растворов количественно осаждается в виде гидроокиси, фосфата, купферона, фениларсоната, миндалята. Весовой формой является окись циркония.

Принцип метода. Он основан на выделении циркония экстракцией в виде купферона. Отделение мешающих радиоизотопов, в первую очередь ниобия, осуществляют предварительной экстракцей их в виде диэтилдитиокарбоматов. В качестве растворителя в обоих случаях используют хлороформ.

Если проба, поступающая на определение циркония, имеет большой солевой состав, необходимо отделить цирконий от солевого балласта осаждением нерастворимого фосфата.

Измерение β-активности циркония производят на установках с торцевым счетчиком БФЛ-Т-25, МСТ-17 или СБТ-13. Химический выход носителя определяют весовым методом.

Реактивы и их приготовление. 1. Раствор азотнокислого цирконила в соляной кислоте 20 мг/мл, готовят растворением 14,65 г $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в 250 мл 1 н. HCl.

2. Концентрированная серная кислота.

3. Плавиковая кислота. 27 М.

4. Серная кислота, 0,5 н. (13,5 мл H_2SO_4, уд. вес 1,83, влить в воду и довести объем раствора до 1 л).

5. Едкий натр, 0,05 н. (2 г NaOH растворить в 1 л воды).

6. Фосфорнокислый аммоний трехзамещенный, 10% раствор.

7. Раствор диэтилдитиокарбомата натрия в хлороформе 0,2% раствор.

8. Раствор купферона в хлороформе, 2% свежеприготовленный.

9. Хлороформ.

10. Едкий натр, 4 н. (160 г NaOH растворить и довести объем раствора водой до 1 л.).

11. Раствор нитрата аммония, 5%.

Ход анализа. Пробу прокаленной, хорошо растертой почвы или золы растений (10 г), помещают в платиновую чашку, вносят 1 мл раствора носителя циркония, 3—4 раза обрабатывают 27 М плавиковой кислотой на песчаной бане. Затем заливают концентрированной серной кислотой и упаривают почти досуха. Обработку серной кислотой повторяют еще раз. Остаток растирают стеклянной палочкой в воде до жидкой консистенции и переносят на бумажный фильтр, затем промывают на фильтре 2—3 порциями по 10—15 мл

0,5 н. раствором серной кислоты и отбрасывают. К фильтрату с промывными водами приливают концентрированную серную кислоту в количестве 10% от объема раствора и 10—15 мл 10% раствора $(NH_4)_3PO_4$ и выдерживают 0,5—1,0 ч при температуре 40—50 °С. Выпавший осадок фосфата циркония центрифугируют, растворяют в 0,5 мл концентрированной H_2SO_4, разбавляют водой до 10 мл, переносят в стакан и нейтрализуют 3 н. раствором едкого натра до pH ~ 1. Затем раствор помещают в делительную воронку и обрабатывают последовательно 2—3 порциями 0,2% раствора диэтилдитиокарбомата натрия в хлороформе при соотношении фаз 2 : 1. Органическую фазу отбрасывают, а в водную прибавляют концентрированную серную кислоту в соотношении один объем кислоты на 35 объемов раствора. После этого раствор охлаждают и проводят экстракцию циркония, для чего в делительную воронку добавляют 2% раствор купферона в хлороформе. Органическую фазу переносят в другую делительную воронку, в которой цирконий реэкстрагируют в течение 5 мин равным объемом 0,05 н. раствора едкого натра (pH должен быть не менее 11). Слой хлороформа отбрасывают, а водный слой отфильтровывают через бумажный фильтр. Затем прибавляют 1 г сухого $(NH_4)_3PO_4$ и выпавший осадок фосфата циркония отфильтровывают.

Фильтр с осадком сжигают и прокаливают при температуре 800—900 °С до постоянной массы, переносят на подложку и просчитывают на установке с торцовым счетчиком. По массе ZrP_2O_7 определяют химический выход циркония.

Примечание. При солевом составе пробы, не превышающем 0,5 г, первую операцию осаждения фосфата можно не проводить.

При определении титра раствора цирконила в три колбы на 50 мл вносят по 5 мл раствора цирконила и по 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Затем прибавляют по 1 г сухого $(NH_4)_3PO_4$. Растворы выдерживают при температуре 40—50 °С в течение 2 ч. Выпавший хлопьевидный осадок отфильтровывают, промывают 5% раствором нитрата аммония прокаливают при температуре 800—900 °С и взвешивают. Осадки представляют собой ZrP_2O_7, фактор пересчета на цирконий равен 0,34. Содержание циркония в 1 мл раствора цирконила рассчитывают по формуле

$$T = \frac{P \cdot 0{,}34}{5},$$

где — P масса осадка, г.

Из трех результатов находят среднее значение содержания циркония в 1 мл раствора.

Расчет концентрации ^{95}Zr производят по формуле

$$A = \frac{NK}{\rho P} \text{ Ки/кг}.$$

Обозначения те же, что и в предшествующих расчетах.

4.3.11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ-103 И РУТЕНИЯ-106 В ОБЪЕКТАХ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

Рутений — химический элемент VIII группы периодической системы элементов, принадлежит к группе платиновых металлов. Порядковый номер 44, атомная масса 101,07. Природный рутений содержит 7 стабильных изотопов с массовыми числами 95, 98—102 и 104, из которых наиболее распространен ^{102}Ru (31,61%). Содержание рутения в земной коре $5 \cdot 10^{-7}$ масс.%.

При делении ^{239}Ru образуется два радиоактивных изотопа рутения: ^{103}Ru, $T_{1/2} = 39{,}8$ сут, максимальная энергия β-спектра 0,219 МэВ (99%) и 0,698 МэВ (1%), и ^{106}Ru, $T_{1/2} = 1$ год, максимальная энергия β-спектра 0,04 МэВ, который превращается в радиоактивный изотоп родия — ^{106}Rh, $T_{1/2} = 30$ с, максимальная энергия β-спектра 3,53 МэВ (68%), 3,1 МэВ (11%), 2,33 МэВ (12%), 2,0 МэВ (2%).

Принцип метода. Радиоактивный рутений выделяют совместно с носителем отгонкой его четырехокиси RuO_4 из сернокислой среды и количественно фиксируют на внутренней поверхности полиэтиленовой пленки в виде прочного черного пятна. Для связывания молибдена и циркония к смеси прибавляют фосфорную кислоту; загрязнение другими изотопами менее $2 \cdot 10^{-4}$.

Активность Ru на пленке определяют по γ- или β-излучению, выход носителя контролируют по плотности почернения пленки на фотоколориметре. Метод применим для всех видов проб объектов внешней среды и биоматериалов.

Реактивы. 1. Растворы носителей: рутения — 0,1 мг/мл, циркония — 5 мг/мл.

2. Калий-натрий углекислый кристаллический.
3. Калий йоднокислый кристаллический.
4. Кислота соляная концентрированная, 6 н.
5. Кислота серная концентрированная.
6. Кислота ортофосфорная концентрированная.
7. Кислота плавиковая, 5%.
8. Пленка полиэтиленовая (6×6 см).
9. Серебро азотнокислое, 10 мг/мл.

Ход анализа. 1. В пробу (до 10 г) вносят носитель Ru — 0,1 мг. После озоления пробы и сплавления ее с $KNaCO_3$ (проба:: $KNaCO_3 = 1:5$) при температуре 800—900°С твердый остаток растворяют в 6 н. соляной кислоте.

2. Раствор выпаривают досуха, выдерживают 2 ч в сушильном шкафу при температуре 110 °С.

3. Сухой остаток растворяют в концентрированной соляной кислоте и горячей воде (1:1), раствор выдерживают 30 мин и SiO_2 отделяют центрифугированием. Остаток SiO_2 промывают два раза 6 н. соляной кислотой и отбрасывают.

4. Раствор и промывные воды объединяют, осторожно (по стенке) прибавляют 30 мл концентрированной серной кислоты и упаривают до появления интенсивных паров SO_3.

5. К раствору добавляют 50 мл дистиллированной воды и снова упаривают до появления паров SO_3.

6. Раствор переносят в 100-мл колбу с широким горлом, добавляют 10 мг $AgNO_3$, 0,1 мг KIO_4, 1 мл H_3PO_4 и 5 мг Zr—носителя. Отверстие колбы закрывают полиэтиленовой пленкой, которую закрепляют резиновым кольцом.

7. Колбу помещают в кипящую водяную баню и выдерживают 2 ч.

8. Пленку снимают, высушивают на воздухе и измеряют активность β- или γ-излучения.

9. Выход носителя определяют на ФЭК-56М со светофильтром № 2 (длина волны 364±5 нм) со специальным креплением для пленки. В качестве «холостой пробы» используют чистую пленку.

Примечания: 1. Посуда для определения рутения должна быть обработана 5% раствором плавиковой кислоты в течение 2 ч для удаления жира с поверхности.

2. Полиэтиленовые пленки моют раствором нейтрального детергента или детским мылом шелковой тканью, а затем дистиллированной водой.

4.3.12. Определение йода-131

Йод — химический элемент VII группы периодической системы элементов; относится к подгруппе галогенидов.

Главные валентности йода: —1 (йодиды), +5 (йодаты) и +7 (периодаты). В водных растворах йод частично гидролизуется: $I_2 + H_2O \rightleftharpoons HIO + I^- + H^+$.

С растворами щелочей идет реакция $3I_2 + 6NaOH = 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$.

Йод легко выделяют в свободном состоянии из растворов его солей, даже при действии слабых окислителей. Сильные окислители окисляют йод до йодноватой кислоты HIO_3. Все йодиды, кроме AgI, Cu_2I_2, Hg_2I_2, PbI_2, хорошо растворимы в воде.

Для количественного определения йода в присутствии хлоридов и бромидов используют окисление I^- до I^0 нитритом и экстракцию последнего органическим растворителем. Введение носителя в раствор в виде AgI не обеспечивает количественное выделение радиоизотопов йода. Ионный обмен между радиоизотопами носителя осуществляют окислительно-восстановительным циклом, который сводится к следующему.

В щелочном растворе: $I^- + 4ClO^- = IO^-_3 + 4Cl^-$.

В кислом растворе: $IO_3 + 3SO^{2-}_3 = I^- + 3SO^{2-}_4$.

$2I^- + NO^-_2 + 2H^+ = I_2 + NO + H_2O$.

Наиболее важны в радиационно-гигиеническом отношении следующие радиоактивные изотопы йода: ^{131}I ($T_1/_2$ = = 8,04 сут; β, γ); ^{132}I ($T_1/_2$ = 2,3 ч, β, γ) и ^{133}I ($T_1/_2$ = 20,9 ч; β, γ); ^{129}I ($T_1/_2 = 1{,}7 \cdot 10^7$ лет, β) и ^{125}I ($T^1/_2$ = 60 сут, Э. З.).

4.3.12.1. В ВЫПАДЕНИЯХ, РАСТИТЕЛЬНОСТИ И МОЛОКЕ

Принцип метода. Он основан на окислении радиойода до элементарного состояния, экстрагировании органическим растворителем, последующей реэкстракции водой и выделении в виде йодистого серебра.

Реактивы. 1. Раствор носителя с содержанием 20 мг йода в 1 мл (2,6 г KI на 100 мл дистиллированной воды).

2. Натрий едкий, 0,1 н. раствора.
3. Натрий хлорноватистокислый (NaClO), 5% раствор.
4. Четыреххлористый углерод.
5. Нитрит натрия кристаллический.
6. Кислота азотная концентрированная, 6 н.

7. Натрий сернистокислый (Na_2SO_3), 9% раствор.
8. Серебро азотнокислое, 1% раствор.
9. Ацетон.

Подготовка проб к анализу. Элементарный йод уже при обычной температуре заметно летуч, поэтому при переведении проб в раствор следует обеспечить условия, при которых не происходит потерь вследствие улетучивания йода. Для этого как сухое, так и мокрое озоление проводят в щелочной среде, либо пробу растворяют непосредственно в щелочи.

1. Молоко. В фарфоровую чашку отбирают определенный объем пробы, вносят 10 мг стабильного йода и сухой углекислый калий из расчета 5 г K_2CO_3 на 100 мл пробы. Содержимое чашки упаривают досуха под инфракрасной лампой *или на электрической плитке и озоляют в муфельной печи* при температуре ~ 400 °С. Золу выщелачивают три раза при нагревании дистиллированной водой (объем ~ 300 мл). Вытяжки фильтруют через бумажный фильтр и объединяют, затем нейтрализуют осторожно концентрированной азотной кислотой.

2. Воздух, выпадения, растительность. Пробы измельчают, помещают в фарфоровую чашку, вносят стабильный йод и такое количество сухого K_2CO_3, чтобы весовое соотношение проба/K_2CO_3 было равно 5 : 1. Содержимое чашки перемешивают, смачивают водой (вместо сухого углекислого калия можно пробу залить 10% раствором щелочи, сохраняя соотношение проба/щелочь, равным 5 : 1, в расчете на сухую щелочь. Пробу подсушивают и озоляют при температуре 400 °С. Затем золу выщелачивают водой (300 мл) и вытяжку нейтрализуют (см. п. 1).

3. Почва. Почву растирают, просеивают через сито с размерами пор 1 мм, квартованием отбирают пробу. Определенную навеску помещают в фарфоровую чашку, вносят стабильный йод, затем сухую соль K_2CO_3 (соотношение почва/K_2CO_3 равно 1 : 1,5). Содержимое чашки перемешивают и смачивают водой. После подсушивания озоляют в муфельной печи при температуре 400 °С. Затем почву выщелачивают 3—4 раза водой при кипячении; вытяжки объединяют, отфильтровывают и нейтрализуют.

Ход анализа. Полученный фильтрат помещают в делительную воронку, добавляют 100 мл четыреххлористого углерода (можно использовать хлороформ или диэтиловый эфир), 1,8 г нитрита натрия и осторожно приливают концентрированную азотную кислоту до кислой реакции раствора.

Встряхивают воронку в течение 1—2 мин и дают фазам расслоиться. При этом образуется экстракт йода, окрашенный в фиолетово-розовый цвет.

Органическую фазу переносят в другую делительную воронку, а к оставшейся водной фазе добавляют новую порцию (100 мл) растворителя. Экстракцию повторяют до тех пор, пока слой CCl_4 не перестанет окрашиваться. Как правило, достаточно трех последовательных экстракций. Объединенные экстракты промывают 200 мл воды, которую отбрасывают. В объединенной органической фазе определяют активность ^{131}I γ-спектрометрическим методом, а выход носителя фотоколориметрически при длине волны 540 мм (на ФЭК-56М, светофильтр № 6). В случае определения активности йода по β-излучению к промытому экстракту приливают 100 мл воды и 9% раствор Na_2SO_3 до обесцвечивания органического слоя при встряхивании. При этом йод восстанавливается до I^- и переходит в водную фазу. Ее помещают в стакан, прибавляют 6 н. азотную кислоту (из расчета 3 мл кислоты на 20 мл реэкстракта) и осторожно кипятят для удаления SO_2. Как только появляется окраска свободного йода в растворе, немедленно добавляют 6 мл 1% раствора нитрата серебра и продолжают нагревание при энергичном перемешивании до коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза 0,5 н. азотной кислотой, водой и один раз ацетоном. После высушивания в сушильном шкафу при 110 °С и взвешивания на аналитических весах, осадок переносят на подложку из плексигласа. Осадок должен иметь желтый цвет. Измеряют активность осадка на установке с торцовым счетчиком, отградуированной по ^{131}I. Концентрацию ^{131}I в пробе рассчитывают по формуле

$$A = \frac{NK}{\rho \exp(-\lambda t) V} \text{ Ки/л (кг)},$$

где A — концентрация пробы на момент ее отбора; N — скорость счета выделенного препарата йодида серебра за вычетом фона, имп./мин; ρ — поправка на выход носителя; V — объем (масса) пробы, л (кг); exp (—λt) — поправка, учитывающая распад ^{131}I за время, прошедшее с момента отбора пробы до момента измерения препарата йодида серебра; K — коэффициент перехода от имп./мин к Ки для используемого прибора.

4.3.12.2. В МОЛОКЕ (АНИОНООБМЕННЫЙ МЕТОД)

Принцип метода. Для определения ^{131}I в молоке используют анионный обмен. Измерение активности адсорбированного на смоле ^{131}I производят с помощью γ-спектрометра с одноканальным или многоканальным анализатором амплитуд импульсов.

Реактивы. 1. Анионит АВ-17.

2. Хлористый натрий, 2 М раствор.

Подготовка проб к анализу. В фарфоровую чашку отбирают определенный объем пробы, вносят 10 мг стабильного йода и сухой углекислый калий из расчета 5 г K_2CO_3 на 100 мг пробы. Содержимое чашки упаривают досуха под инфракрасной лампой или на электрической плитке и озоляют в муфельной печи при температуре ~400 °С. Золу выщелачивают три раза при нагревании дистиллированной водой. Вытяжки фильтруют через бумажный фильтр и объединяют, затем нейтрализуют осторожно концентрированной азотной кислотой (с. 152).

Ход анализа. Смолу марки АВ-17 (28—30 г) помещают в стакан, содержащий 100—150 мл 2 М раствора хлористого натрия и оставляют на ночь. На следующий день смолу вместе с раствором переносят в колонку, на дно которой заранее укладывают тампон из стеклянной ваты. Для удаления избыта хлор-ионов колонку промывают 2 л дистиллированной воды. Последнюю порцию воды оставляют в колонке и регулируют с ее помощью скорость вытекания жидкости.

Для выделения йода из молока используют прибор, устройство которого показано на рис. 9. Прибор состоит из колонки с приспособлением для непрерывного пропускания через нее молока и приемника жидкости, вытекающей из колонки. Приемник при необходимости присоединяют через предохранительную склянку к водоструйному насосу. Хроматографическая колонка изготовлена из стекла: диаметр 25 мм, высота 200 мм.

Отобранную пробу молока (не менее 3 л) пропускают через колонку со скоростью 25—30 мл/мин. Если скорость вытекания молока при полностью открытом кране недостаточна, то подключают водоструйный насос. После того, как все молоко пройдет через смолу, колонку промывают дистиллированной водой, до тех пор пока вода не перестанет содержать молоко. Верхнюю пришлифованную часть колонки (воронку) снимают и струей воды смолу вымывают в плекси-

гласовую кювету для последующего измерения активности на γ-спектрометре.

Определение активности и расчет указаны на с. 269.

4.3.13. Определение цезия-137

Цезий — химический элемент I группы периодической системы элементов. Природный цезий состоит из одного стабильного изотопа ^{133}Cs. Цезий является редким элементом, содержание его в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-4}$ масс.%. По химическим свойствам цезий близок к рубидию и калию. Для обнаружения цезия используют реакции образования характерных кристаллов труднорастворимых соединений.

Наиболее важный радиоактивный изотоп цезия — ^{137}Cs ($T_1/_2$—30,1 года, максимальная энергия β-спектра 0,514 МэВ, γ-спектра 0,661 МэВ).

В настоящее время ^{137}Cs повсеместно присутствует в почве, растениях, молоке и тканях животных и человека. Существующие методы определения ^{137}Cs в объектах внешней среды можно разделить на γ-спектрометрические и радиохимические.

При прокаливании проб, содержащих ^{137}Cs, необходимо соблюдать строгий температурный режим, так как многие соли ^{137}Cs летучи. Температуру следует увеличивать постепенно, причем она не должна превышать 450 °С.

В биопробах, как правило, присутствуют значительные количества калия. Удельная активность ^{40}K составляет 1660±5 расп./мин на 1 г калия. По этой причине необходимо предусматривать тщательную очистку ^{137}Cs от этого элемента.

4.3.13.1. В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Принцип метода. Выделение ^{137}Cs проводят посредством осаждения $Cs_3Sb_2I_9$ после предварительного концентрирования нуклида на ферроцианиде никеля.

Чувствительность метода $n \cdot 10^{-12}$ Ки/проба; погрешность ±10%.

Реактивы. 1. Раствор цезия хлористого или азотнокислого, 10 мг Cs/мл.

2. Раствор йодистого аммония, насыщенный (170 г NH_4I в 100 мл воды).

3. Раствор треххлористой сурьмы (6,9 г $SbCl_3$ или 4,4 г Sb_2O_3 в 100 мл концентрированной HCl).

4. Сернистокислый (или пиросернистокислый) натрий.

5. Кислота соляная, 3 н.

6. Кислота уксусная ледяная.

7. Кислота серная концентрированная.

8. Раствор нитрата никеля, 0,1 М (29 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 1 л водного раствора).

9. Раствор ферроцианида натрия 0,1 М (48 г $Na_4[Fe(CN)_6] 3H_2O$ в 1 л водного раствора).

10. Этиловый спирт, 96%.

11. Кислота азотная, 0,1 н.

Ход анализа. В пробу воды (20—100 л) вносят 1 мл раствора соли цезия, 17 мл 0,1 М раствора нитрата никеля и 23 мл 0,1 М раствора ферроцианида натрия на каждые 20 л. Перемешивают 10 мин и оставляют для отстаивания на несколько часов (лучше на ночь), затем основную часть раствора сливают, а осадок отделяют фильтрованием и промывают 0,1 н. HNO_3. Осадок озоляют в муфеле и растворяют сухой остаток в 30 мл 3 н. HCl при нагревании.

Солянокислый раствор охлаждают в ледяной бане, вносят 3 мл раствора NH_4I, добавляют небольшими порциями сухую соль Na_2SO_3 до обесцвечивания раствора и затем приливают при перемешивании 0,2 мл раствора треххлористой сурьмы.

Перемешивание продолжают до образования осадка $Cs_3Sb_2I_9$. После 1—2 ч отстаивания основную часть раствора отделяют декантацией, а остаток переносят в центрифужную пробирку, используя для смывания кристаллов $Cs_3Sb_2I_9$ декантированный раствор. После центрифугирования проводят трехкратную промывку осадка ледяной уксусной кислотой, используя каждый раз по 2 мл, и осадок высушивают до постоянной массы при температуре 90 °С. Затем $Cs_3Sb_2I_9$ переносят на предварительно взвешенную алюминиевую подложку, определяют массу осадка и рассчитывают выход носителя. Смачивают осадок несколькими каплями этилового спирта, равномерно распределяют по подложке, высушивают и измеряют β-активность на малофоновой установке с торцовым счетчиком.

Определение титра раствора носителя и градуировка счетной установки по цезию-137. В три стакана объемом 50 мл добавляют по 1 мл раствора носителя цезия, по 20 мл 3 н. HCl и по 2 мл раствора ^{137}Cs в 3 н. HCl, содержащего

200 расп./мин на 1 мл. Охлаждают в ледяной бане и осаждают $Cs_3Sb_2I_9$ добавлением 3 мл раствора NH_4I и 0,4 мл раствора треххлористой сурьмы.

После отстаивания в течение 1—2 ч осадки отфильтровывают через предварительно высушенные до постоянной массы шоттовские фильтры № 3. Промывают осадки на фильтрах три раза, используя по 2 мл ледяной уксусной кислоты, высушивают до постоянной массы при температуре 90 °С и рассчитывают титр раствора носителя.

Для определения эффективности измерения β-частиц ^{137}Cs берут по 40 мг осадка с каждого фильтра и измеряют скорость счета. Снимают часть осадка, оставляя на подложке по 30 мг, и вновь измеряют скорость счета. Проводят аналогичные измерения активности осадков массой 10—20 мг. Определяют коэффициент перехода от имп./мин к Ки по формуле

$$K_{^{137}Cs} = \frac{mA}{TN\,2{,}2 \cdot 10^{12}},$$

где m — масса осадка на подложке, мг; A — активность аликвоты раствора ^{137}Cs, расп./мин; T — титр раствора цезия, мг; N — скорость счета осадка за вычетом фона, имп./мин.

Используя найденные значения коэффициентов перехода, строят калибровочный график.

Рассчитывают концентрацию ^{137}Cs по формуле

$$A = \frac{NK}{\rho V},$$

где A — концентрация цезия в воде, Ки/л; N — скорость счета образца за вычетом фона, имп./мин; K — коэффициент перехода от имп./мин к Ки для используемого прибора; ρ — химический выход цезия; V — исходный объем пробы, л.

4.3.13.2 В ПОЧВЕ

Принцип метода. Выделение ^{137}Cs производят посредством осаждения $Cs_3Sb_2I_9$ после предварительного концентрирования на ферроцианиде никеля и очистки на гидроокиси железа.

Реактивы. 1. Кислота хлорная концентрированная.
2. Раствор NaOH, 1 н.
3. Кислота азотная концентрированная.
4. Кислота соляная, 1 н.
5. Раствор NaOH, 10 н.

Остальные реактивы перечислены на с. 155—156.

Ход анализа. Воздушно-сухую пробу почвы, активностью около 10^{-9} Ки/кг по цезию, растирают в фарфоровой ступке, просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм и отбирают методом квартования 20 г для радиохимического анализа. Для почв с меньшей активностью навески увеличивают. Вносят в навеску почвы 1 мл раствора носителя цезия и разлагают пробу почвы любым из описанных ранее методов. Сухой остаток растворяют в 100—150 мл 1 н. HCl, в фильтрат последовательно, при перемешивании вносят 5 мл 0,1 *М* раствора нитрата никеля и 7 мл 0,1 *М* раствора ферроцианида калия (натрия). После отстаивания основную часть раствора сливают, а осадок отделяют центрифугированием и промывают 0,1 н. HNO_3. Из центрифужных пробирок осадок переносят в фарфоровую чашку, высушивают досуха на плитке, озоляют в муфеле при температуре 400 °С и растворяют сухой остаток в 10 мл 1 н. HCl при нагревании раствора. Добавляют 10 н. раствор NaOH до pH ~8, осаждают гидроокиси железа и никеля. Отделяют осадок центрифугированием, промывают три раза горячей водой, используя по 3 мл, и отбрасывают. Центрифугат и промывные воды, объединяют, добавляют 7 мл концентрированной HCl и охлаждают раствор на ледяной бане. Вносят в него 3 мл NH_4I. В случае окрашивания раствора (выделения йода) добавляют небольшими порциями сухую соль Na_2SO_3 до обесцвечивания и затем приливают при перемешивании 0,2 мл трехлористой сурьмы. Проведение анализа и расчет концентрации ^{137}Cs аналогичны описанным на с. 157.

4.3.13.3. В ПОЧВЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ (ЭКСПРЕСС-МЕТОД)

Принцип метода. Он основан на селективном извлечении цезия из кислых растворов с помощью фосформолибдата аммония (ФМА) в динамических условиях. Для обеспечения пропускания анализируемого раствора через колонку мелкозернистый ФМА наносят на инертный носитель — волокно из фторопласта, пропитанное кислородсодержащим органическим веществом (например, амиловый спирт).

Метод пригоден для определения ^{137}Cs в почвах и донных отложениях различных видов, загрязненных долгоживущими продуктами деления урана: ^{90}Sr, $^{140}Ba + {}^{140}La$, ^{144}Ce, $^{95}Zr + {}^{95}Nb$ и др., а также наведенной активностью ^{60}Co, ^{54}Mn, ^{59}Fe.

Фактор очистки от вышеперечисленных изотопов более 10^3. Чувствительность метода при точности измерения β-активности 25% составляет $2{,}6 \cdot 10^{-10}$ Ки/проба.

Приборы и оборудование. 1. Радиометрическая установка типа УМФ или низкофоновый γ-спектрометр.

2. Колонка (хроматографическая), диаметр 12—15 мм, высота 150—170 мм.

3. Волокно из фторопласта.

Реактивы. 1. Фосформолибдат аммония (ФМА).

2. Амиловый (или бутиловый) спирт.

3. Аммиак, 25% раствор (или щелочь).

4. Раствор 10 М NH_4NO_3 + 0,2 М HNO_3.

5. Азотная кислота, 1,5 н.

6. Серная кислота концентрированная.

Подготовка к анализу. Колонку равномерно заполняют волокном из фторопласта на высоту 100—120 мм, промывают небольшим количеством (15—20 мл) амилового (бутилового) спирта и 3 н. HCl для удаления лишнего спирта.

Затем на колонку равномерно наносят суспензию: 1 г ФМА + 50 мл 3 н. HCl. После того как ФМА будет полностью нанесен на волокно, колонку промывают 50—100 мл 3 н. HCl и используют для анализа.

Ход анализа. 1. Солянокислый почвенный (грунтовый) экстракт, полученный при экстракции 200 г пробы 3 н. HCl и имеющий объем 800 мл, пропускают через колонку со скоростью 10—15 мл/мин. После пропускания анализируемого раствора колонку промывают 150—200 мл 1 н. раствора NH_4NO_3.

2. Для измерения ^{137}Cs γ-спектрометрическим методом выделенный на колонке цезий смывают вместе с ФМА 20 мл 25% раствора аммиака (или 6 н. NaOH) в кювету для измерения

3. Для измерения β-активности ^{137}Cs последний элюируют 175 мл горячего раствора 10 н. NH_4NO_3+2 н. HNO_3. В элюат вносят 20 мл 50% раствора H_2SO_4 и 25 мг носителя цезия. Затем раствор упаривают до влажных солей, переносят в тигель и прокаливают при температуре не выше 300 °С. Остаток количественно переносят на подложку и измеряют его β-активность на установке типа УМФ.

Концентрацию ^{137}Cs рассчитывают по формуле

$$A = \frac{N}{\eta\rho\ 2{,}2 \cdot 10^{12}}\ \text{Ки/проба},$$

где N — счет пробы за вычетом фона, имп./мин; η — эффективность установки, доли; ρ — химический выход цезия, доли.

4.3.13.4. В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И РАСТИТЕЛЬНОСТИ

Принцип метода. Он основан на концентрировании ^{137}Cs на осадке ферроцианида никеля и последующем выделении его в виде сурьмянистойодидной или гексахлортеллуритной соли.

Чувствительность метода $n \cdot 10^{-12}$ Ки/проба. Погрешность ±15%.

Реактивы. 1. Стронций азотнокислый, 40 мгSr/мл.
2. Цезий азотнокислый, 100 мгCs/мл.
3. Иттрий азотнокислый 40 мгY/мл.
4. Азотная кислота, уд. вес — 1,35.
5. Соляная кислота, уд. вес — 1,19.
6. Аммиак водный, 25% раствор.
7. Аммоний щавелевокислый, насыщенный раствор.
8. Едкий натр, 10% раствор.
9. Никель азотнокислый, 10% раствор.
10. Натрий железистосинеродистый, 10% раствор.
11. Теллур, двуокись, 10% раствор (см. ниже.).
12. Ацетон.
13. Этиловый спирт.
14. Полистирол.
15. 1,2-дихлорэтан, или четыреххлористый углерод (см. ниже).

Остальные реактивы перечислены на с. 155—156.

Приготовление реактивов. 1. Двуокись теллура, 10% раствор. Растворяют 10 г двуокиси теллура в концентрированной HCl при нагревании. Раствор охлаждают, переносят в мерную 100-мл колбу и доводят до метки концентрированной соляной кислотой.

2. Раствор полистирола. Растворяют 5 г стружек полистирола в 100 мл дихлорэтана или четыреххлористого углерода, встряхивая колбу, закрытую пробкой.

Ход анализа. Золу (20—30 г), полученную сжиганием продуктов или растительности при температуре 450 °С общепринятыми методами, помещают в термостойкий стакан, вносят раствор соли Cs — 100 мг, Sr — 40 мг, Y — 40 мг*, растворяют в 3 н. HNO_3. Нерастворившуюся часть золы растительности промывают разбавленной азотной кислотой, дис-

* При определении ^{90}Sr по дочернему ^{90}Y экстракцией последнего МИОМФК, носитель иттрия не вносят.

тиллированной водой и переводят в раствор после вторичного озоления. Фильтрат и промывные воды объединяют и, в случае необходимости определения ^{90}Sr оксалатным методом, добавляют аммиак до pH 1,5. Из горячего раствора осаждают оксалаты щелочно-земельных элементов насыщенным раствором щавелевокислого аммония. Осадок оставляют на горячей водяной бане на 1—1,5 ч, проверяют полноту осаждения, отфильтровывают и промывают водой, содержащей оксалат-ионы. В осадке определяют ^{90}Sr*. Фильтрат и промывные воды объединяют, добавляют 10% NaOH до начала выпадения гидроокиси (pH 4—5). Затем в раствор последовательно вносят 5 мл 10% азотнокислого никеля и 5 мл 10% ферроцианида натрия. Осадок ферроцианида никеля, содержащий цезий, отфильтровывают, промывают 0,1% раствором щелочи и прокаливают в муфеле при температуре 400—500 °С. Выделение ^{137}Cs производят двумя способами.

I способ. Прокаленный осадок переносят в стакан, заливают 30—40 мл 3 н. HCl и нагревают до кипения. Нерастворившиеся частицы отфильтровывают, промывают на фильтре 3 н. HCl. Объем раствора должен быть не более 50 мл.

Фильтрат охлаждают и вносят 3 мл свежеприготовленного насыщенного раствора NH_4I. Если раствор буреет, добавляют сухую соль сульфита или метабисульфита натрия до обесцвечивания. Затем приливают 0,8 мл треххлористой сурьмы и раствор хорошо перемешивают стеклянной палочкой до образования красного осадка. Осадок выдерживают 1,5—2,0 ч на ледяной бане.

Примечание. Иногда образуется осадок темного цвета или с белым налетом. В таких случаях проводят переосаждение. Для этого осадок растворяют в воде. Нерастворившуюся часть отфильтровывают, а в фильтрат добавляют концентрированную HCl до получения 3 н. раствора, охлаждают и повторяют осаждение.

Отстоявшийся осадок отделяют центрифугированием, промывают 3—4 раза ледяной уксусной кислотой до осветления промывных вод, затем этиловым спиртом до удаления запаха уксусной кислоты и сушат под инфракрасными лучами.

Высушенный осадок переносят на предварительно взвешенную подложку, фиксируют спиртом, взвешивают для контроля выхода носителя и определяют β-активность выделенного препарата ^{137}Cs.

* При определении ^{90}Sr из отдельной навески, осаждение оксалатов не производят.

II способ. Образующиеся при разложении ферроцианидов карбонаты Cs, K, Na, Ni и Fe обрабатывают 30—35 мл концентрированной HCl при нагревании, затем охлаждают на ледяной бане в течение 1,5—2,0 ч (лучше оставить фильтрат на ночь). Выпавший при этом хлорид калия и нерастворившийся осадок отделяют центрифугированием, промывают 3—4 мл концентрированной HCl и отбрасывают. Фильтрат и промывные воды объединяют (общий объем раствора не превышает 40 мл) и из прозрачного раствора на холоду осаждают цезий 2—3 мл 10% раствора окиси теллура в концентрированной HCl при интенсивном перемешивании. Осадку желтого цвета дают постоять, затем переносят его в центрифужную пробирку. Центрифугируют и промывают осадок 2—3 раза концентрированной HCl, три раза ацетоном, один раз этиловым спиртом и с помощью последнего переносят на взвешенную алюминиевую подложку диаметром 4 см, покрытую пленкой из полистирола. Препарат высушивают, взвешивают и рассчитывают химический выход.

Величину активности измеряют на малофоновой установке типа УМФ с торцовым счетчиком СБТ-13. Расчет концентрации производят аналогично расчету на с. 157.

Для определения коэффициента перехода от скорости счета к активности к 20 мл концентрированной HCl добавляют 1 мл титрованного раствора носителя цезия, аликвоту калиброванного раствора ^{137}Cs и осаждают гексахлортеллурит цезия, как описано выше. Градуировку счетной установки проводят так же, как в случае выделения цезия в виде сурьмянистойодидной соли.

4.3.14. Определение бария-140 в объектах внешней среды

Барий — щелочноземельный элемент II группы периодической системы элементов. Природный барий состоит из смеси семи стабильных изотопов, среди которых преобладает ^{138}Ba (71,7%). Содержание бария в земной коре $5 \cdot 10^{-2}$ масс.%. Во всех устойчивых соединениях барий двухвалентен.

От кальция и стронция барий отделяют осаждением в виде хромата в присутствии уксусной кислоты. Количественно барий определяют весовым методом, осаждая его в виде сульфата. Наиболее важные радиоизотопы бария: ^{131}Ba ($T_{1/2} = 12$ сут, Э.З.); ^{133}Ba ($T_{1/2} = 7{,}5$ года, Э.З.) и ^{140}Ba ($T_{1/2} = 12{,}8$ сут, β, 1,02 МэВ). ^{140}Ba приходит в равновесие со своим дочерним продуктом ^{140}La ($T_{1/2} = 40$ ч, β, γ) за

5,7 сут. Время установления подвижного равновесия между материнским и дочерним нуклидами определяют уравнением

$$t = \frac{2{,}303}{\lambda_2 - \lambda_1} \lg \frac{\lambda_2}{\lambda_1}.$$

β- и γ-излучения, испускаемые смесью $^{140}Ba + ^{140}La$, вносят большой вклад в активность продуктов деления урана в течение первых нескольких недель.

Для выделения радиоизотопов бария из растворов используют осаждение сульфата бария.

Принцип метода. Он основан на последовательном выделении ^{140}Ba с носителем в виде хромата и затем в виде сульфата.

Реактивы. 1. Растворы носителей: а) барий хлористый, 50 мг бария в 1 мл; б) стронций азотнокислый, 20 мг стронция в 1 мл; в) лантан азотнокислый, 20 мг лантана в 1 мл.

2. Соляная кислота концентрированная, 0,5 н., 2 н.
3. Серная кислота, 10% раствор.
4. Углекислый натрий, насыщенный раствор.
5. Гидроксиламин, 10% раствор.
6. Уксусная кислота, 6 н. раствор.
7. Уксуснокислый аммоний, 3 н. раствор.
8. Пергидроль, 25% раствор.
9. Аммиак, не содержащий CO_2.

Ход анализа. Навеску золы (10—20 г) помещают в фарфоровую чашку, вносят растворы носителей: бария 50 мг, стронция 20 мг, лантана 20 мг. Пробу смачивают концентрированной соляной кислотой из расчета 2—3 мл на 1 г золы, помещают на водяную баню и высушивают содержимое досуха при периодическом перемешивании. Операцию повторяют 3—4 раза. Если навеска не слишком велика (до 5 г) пробу лучше полностью перевести в раствор любым из описанных ранее методов.

Смесь выщелачивают 150—250 мл 0,5 н. соляной кислоты. Нерастворившийся осадок после трехкратного промывания горячей 0,5 н. соляной кислотой отбрасывают.

Фильтрат и промывные воды нагревают до кипения и добавляют по каплям при непрерывном перемешивании 10% горячий раствор серной кислоты до полного осаждения сульфата бария. Кипятят раствор с осадком 10—15 мин. После охлаждения отфильтровывают осадок, промывают 4—5 раз горячей водой, количественно переносят в 100-мл стакан, добавляют 1—2 г углекислого натрия и 5 мл 10% раствора

гидроксиламина. Полученную смесь в течение 4—6 ч нагревают на кипящей бане, добавляя воду по мере испарения. Разбавляют водой до 50—100 мл.

Осадок карбоната бария отфильтровывают, промывают горячей водой, растворяют в 2 н. соляной кислоте. Если осадок не полностью растворился, то обработку содой повторяют.

К раствору добавляют 5 мг стронция, нейтрализуют аммиаком, приливают 5 мл буферной смеси (2,5 мл 6 н. CH_3COOH + 10 мл 3 н. CH_3COONH_4) и нагревают на кипящей водяной бане. Добавляют 10—15 мл 3 н. раствора хромата калия для осаждения хромата бария (pH при осаждении должен быть 4,0—4,5). Раствор с осадком нагревают 15 мин, после охлаждения осадок отфильтровывают, промывают 5—7 раз водой и растворяют в минимальном количестве соляной кислоты (1 : 5).

В раствор вносят 10 мг лантана, несколько капель перекиси водорода (для восстановления Cr^{4+} до Cr^{3+}) и после нагревания (для полного разложения H_2O_2) осаждают безугольным аммиаком гидраты окисей лантана и хрома. Осадок отфильтровывают и отбрасывают. Записывают время отделения ^{140}La от ^{140}Ba.

Фильтрат подкисляют до слабо-кислой реакции 2 н. соляной кислотой, нагревают до кипения и к раствору прибавляют по каплям при непрерывном перемешивании 10% серную кислоту. Раствор с выпавшим осадком сульфата бария кипятят 5—10 мин, охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают 5—7 раз дистиллированной водой.

После высушивания и прокаливания при температуре 700 °С сульфат бария наносят на подложку, взвешивают и измеряют его β-активность через 5 сут после отделения ^{140}La от ^{140}Ba.

Концентрацию ^{140}Ba в пробе вычисляют по формуле

$$A = \frac{NK}{\rho P \exp(-\lambda t)}\ Ки/кг(л),$$

где N — скорость счета ^{140}Ba—^{140}La (за вычетом фона), имп./мин; K — коэффициент перехода от имп./мин к Ки для ^{140}Ba—^{140}La; ρ — поправка на выход носителя Ba; P — масса (объем) пробы, взятой на анализ, кг(л); t — время распада ^{140}Ba, 5 сут.

Примечание. Концентрации ^{226}Ra и ^{210}Pb—^{210}Bi, выделяющихся совместно с сульфатом бария, малы по сравнению

с концентрацией ^{140}Ba, если анализ проб производят не позднее, чем через 3 мес после образования продуктов деления.

4.3.15. Определение полония-210

Этот элемент не имеет стабильных изотопов. Радиоактивный ^{210}Po образуется по схеме

$$^{210}Pb \xrightarrow[22\ года]{\beta^-} {}^{210}Bi \xrightarrow[5\ сут]{\beta^-} {}^{210}Po \xrightarrow[138{,}4\ сут]{\alpha}.$$

Ядро ^{210}Po испускает α-частицы с энергией 5,3 МэВ и $T_{1/2} = 138{,}4$ сут, превращаясь в стабильный ^{206}Pb. Полоний расположен в VI группе периодической системы элементов и является наиболее близким гомологом теллура. Однако, неметаллический характер у полония проявляется сильнее, чем у теллура. Наиболее устойчивая валентность полония — IV, восстановители (SO_2, гидразин) переводят его в неустойчивое двухвалентное состояние. Известны также полонаты, в которых Po шестивалентен, и полониды, аналогичные сульфидам. Четырехвалентный полоний в растворе легко образует комплексы с различными анионами и легко гидролизуется. Его нитраты малорастворимы. В щелочном растворе полоний образует полониты. Концентрация полония в урановых рудах равна $7{,}6 \cdot 10^{-7}$ г/г урана (в условиях радиоактивного равновесия); в изверженных породах — $3 \cdot 10^{-6}$%.

Полоний находит многочисленные применения. В смеси с бериллием он образует источник нейтронов; α-излучение полония используют в радиационной химии и радиобиологии. При минерализации проб, содержащих полоний, невозможно сухое озоление из-за его летучести. Поэтому разложение производят обработкой проб окислителями.

Из растворов полоний спонтанно выделяется на металлический диск, обычно никелевый, медный или серебряный. Этот метод называют электролитическим замещением или бестоковым электролизом. Осаждение идет по следующей схеме $4\,Me^0 \rightarrow 4\,Me^+ + 4e$, $Po^{4+} + 4e = Po^0$.

При определении полония следует принимать меры для предотвращения его сорбции на стекле; растворы должны быть приблизительно 2 н. по соляной кислоте и не ниже 2% по лимонной.

Во всех случаях при осаждении полония на медную пластинку следует применять только соляную кислоту, а не азот-

ную, так как последняя растворяет (особенно сильно при нагревании) медь. Осаждению полония на пластинку мешает ион трехвалентного железа (Fe^{3+}) если количество его в электролите превышает 10 мг.

Для устранения влияния железа добавляют аскорбиновую кислоту, восстанавливающую трехвалентное железо в двухвалентное, которое не мешает электрохимическому осаждению полония. Объем раствора не должен превышать 100 мл. При этом за 1 ч на пластинку выделяется около 70% полония.

4.3.15.1. В РАСТИТЕЛЬНОСТИ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Принцип метода. Он основан на электрохимическом осаждении полония на никелевом диске из солянокислых растворов. Химический выход полония 90%.

Определение полония производится по α-активности. Чувствительность метода $n \cdot 10^{-13}$ Ки/проба.

Реактивы. 1. Азотная кислота концентрированная, 2 н.
2. Соляная кислота концентрированная.
3. Перекись водорода.
4. Лимонная кислота.
5. Аскорбиновая кислота.
6. Спирт ректификат.
7. Эфир.

Ход анализа. К пробе массой 20 г, помещенной в 500—700-мл стакан, по каплям прибавляют 50 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор упаривают до минимального объема, снова приливают 50 мл концентрированной азотной кислоты и упаривание продолжают 3—4 ч. Затем к пробе помимо концентрированной азотной кислоты добавляют раствор перекиси водорода через 10—15 мин по 4—8 мл и продолжают окисление, следя за тем, чтобы оно проходило спокойно. Конец минерализации определяют по исчезновению бурых паров при приливании перекиси водорода. Жидкие пробы (молоко) наливают в стакан, прибавляют 200 мл концентрированной кислоты, ставят на электрическую плитку и выпаривают до минимального объема. Далее минерализуют как пробы твердых пищевых продуктов.

Полученные нитраты переводят в хлориды, для чего азотнокислый раствор выпаривают до минимального объема, по каплям приливают ~ 50 мл концентрированной соляной кис-

лоты и вновь упаривают до минимального объема. Процесс повторяют 3—4 раза.

Полученный раствор (~ 7 мл) переносят с помощью 30—40 мл воды в 150-мл стакан, затем приливают 30 мл кислотной смеси (на 1 л 1 н. соляной кислоты 20 г лимонной кислоты) и 250 мг аскорбиновой кислоты (до обесцвечивания иона трехвалентного железа). Содержимое доводят дистиллированной водой до 100 мл.

В раствор помещают диск из никелевой фольги, подвешенный к стеклянному крючку так, чтобы он находился в центре раствора и не касался стенок и дна. Диск предварительно обезжиривают спиртом, эфиром, освобождают от окисной пленки (опускают в 2 н. азотную кислоту) и промывают дистиллированной водой. Нагревают содержимое стакана на кипящей водяной бане 6 ч, периодически перемешивая раствор вращением диска. Объем жидкости должен быть равным 100 мл в течение всего времени выделения, поэтому необходимо добавлять к пробе дистиллированную воду по мере испарения. Осаждение полония сильно зависит от условий проведения процесса, поэтому все требования должны строго соблюдаться.

Вынимают диск из раствора, промывают водой, высушивают на воздухе и измеряют скорость счета α-частиц с двух сторон диска на сцинтилляционном α-счетчике, предварительно отградуированном. При этом можно пользоваться эталоном из ^{239}Pu, диаметр которого не должен отличаться от диаметра дисков, применяемых для выделения ^{210}Po.

Для контроля полноты выделения ^{210}Po в раствор помещают новый диск на 1 ч. Если его активность окажется заметной по сравнению с активностью первого диска, выделяют полоний на третий диск. Однако, как правило, 90% нуклида выделяется на первом диске.

После измерения активности диски (рекомендуют применять никелевые диаметром 3 см и толщиной 0,6 мм) дезактивируют, для чего их дважды моют концентрированной азотной кислотой, прополаскивают дистиллированной водой, затем чистят наждачной бумагой и снова дважды обрабатывают концентрированной азотной кислотой, водой и ацетоном. Такая обработка обеспечивает 90—96% дезактивации.

Концентрацию полония в пробе вычисляют по формуле

$$A = \frac{(N_1 + N_2)K}{Pp} \text{ Ки/кг},$$

где N_1 — число имп./мин с одной стороны пластинки за вычетом фона; N_2 — число имп./мин с другой стороны пластинки за вычетом фона; Р — масса пробы, взятой на анализ, кг; К — коэффициент перехода от имп./мин к Ки; ρ — поправка на выход.

Примечание. Установка для измерения α-активности, имеющая фон 3—6 имп./мин и эффективность 20% для тонкослойных препаратов, позволяет достаточно надежно определить $1 \cdot 10^{-13}$ Ки ^{210}Po.

4.3.15.2. В ПОЧВЕ

Принцип метода. Он основан на электрохимическом осаждении полония на никелевом диске из солянокислых растворов. Химический выход полония 70%.

Определение полония производится по α-активности. Чувствительность метода составляет $n \cdot 10^{-13}$ Ки/проба.

Реактивы. 1. Азотная кислота концентрированная, 2 н.
2. Плавиковая кислота.
3. Соляная кислота концентрированная.
4. Лимонная кислота.
5. Аскорбиновая кислота.
6. Спирт.
7. Эфир.

Ход анализа. Для определения ^{210}Po достаточно взять на анализ 1—5 г почвы. Методика определения ^{210}Po в почве отличается от приведенной выше для биопроб лишь переведением в раствор.

Помещают мелко растертую навеску почвы в платиновую чашку. Осторожно смачивают (в случае карбонатных почв происходит бурное вспенивание) концентрированной азотной кислотой. Приливают 25 мл плавиковой кислоты, помещают на кипящую водяную баню. Выпаривают почти досуха.

Остаток снова смачивают азотной кислотой, приливают 25 мл плавиковой кислоты. Выпаривают, перемешивают платиновым (тефлоновым) шпателем. При навеске почвы 1 г, следует произвести не менее пяти обработок плавиковой кислотой, при навеске 5 г — не менее 20 обработок.

К сухому остатку приливают 10 мл концентрированной азотной кислоты, выпаривают при перемешивании почти досуха. Повторяют 3—5 раз для полного удаления фтора из проб.

Приливают в чашку 50 мл 2 н. азотной кислоты и добиваются максимального растворения. Сливают раствор в стакан, а к осадку приливают 25 мл 2 н. азотной кислоты и перемешивают для максимального растворения. Сливают раствор в тот же стакан.

Если остается нерастворившийся остаток, обрабатывают его, как прежде, азотной, плавиковой и вновь азотной кислотами. Раствор выпаривают до минимального объема. Приливают равный объем концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают до минимального объема.

Выпаривание с соляной кислотой производят еще три раза для полного удаления азотной кислоты (до прекращения выделения бурых паров окислов азота). Далее проводят обработку, аналогичную обработке, указанной на с. 167, но с большим количеством восстановителя (до исчезновения окраски иона Fe^{+3}).

Примечание. Полноту выделения полония из растворов почвы можно контролировать с помощью β-излучателя— ^{127}Te, ведущего себя при электрохимическом выделении подобно полонию.

4.3.16. Определение свинца-210

Свинец — химический элемент IV группы периодической системы элементов. Среднее содержание свинца в земной коре составляет $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ масс.%.

В химических соединениях свинец, в основном, двухвалентен. По сравнению с более легкими элементами той же подгруппы — германием и оловом — четырехвалентное состояние для свинца менее устойчиво. Двухвалентный свинец образует: а) растворимые в воде *нитрат, хлорат и ацетат;* б) малорастворимые хлорид и фторид; в) нерастворимые сульфат, карбонат, хромат, фосфат, молибдат, сульфид. У свинца наблюдается склонность к образованию комплексов.

Важнейшие радиоактивные изотопы свинца ^{209}Pb ($T_{1/2}$ = = 3,3 ч, β) и ^{210}Pb ($T_{1/2}$ = 23,3 года, β).

4.3.16.1. В ПОЧВЕ, РАСТИТЕЛЬНОСТИ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Принцип метода. Он основан на анионообменном выделении свинца из 2 М. солянокислого раствора на анионите ЭДЭ-10П. После десорбции со смолы свинец осаждают в виде хромата. Радиометрическое определение ^{210}Pb произво-

дят по дочернему ^{210}Bi. Чувствительность метода $n \cdot 10^{-12}$ Ки/проба. Погрешность метода ± 20%.

Реактивы. 1. Перекись натрия.

2. Соляная кислота, концентрированная, 1, 2, 3, 0,01 н.

3. Азотная кислота концентрированная.

4. Аммиак водный концентрированный.

5. Уксусная кислота концентрированная.

6. Буферная смесь: 1 М уксусная кислота + 1 М уксуснокислый натрий (1 : 1).

7. Бихромат натрия, 10% водный раствор.

8. Спирт этиловый, 90%.

9. Полиоксиэтилен, 1% раствор или желатин, 1% водный раствор (свежеприготовленный).

10. Свинец азотнокислый, водный раствор, 20 мг/мл по свинцу.

11. Смола анионообменная марки ЭДЭ-10П, Cl^--форма.

Подготовка смолы к анализу. Смолу, предварительно отмытую от железа 10% раствором HCl, замачивают в воде и растирают в ступке. Измельченный материал (~100 мл) помещают в высокий литровый стакан, заливают водой, интенсивно перемешивают, не придавая раствору вращательного движения. Через 40 с после прекращения перемешивания быстро сливают воду до уровня отстоявшегося материала. Операцию повторяют до тех пор, пока декантат не будет содержать сколько-нибудь значительного количества смолы. Затем ту же процедуру повторяют с временем отстоя 20 с. Смола, уходящая с декантатом, в этом случае используется для работы. Оставшуюся более крупную фракцию смолы подвергают дальнейшему измельчению. Для анализа используют фракцию смолы, отстоявшуюся в воде в интервале 20—40 с.

Затем смолу обрабатывают для переведения в Cl^--форму, необходимую для анализа. Для этого отобранную для работы фракцию помещают в делительную воронку (под краном находится тампон из лавсанового волокна или стеклянной ваты). Смолу ЭДЭ-10П промывают 2 н. HCl из расчета 1 л 2 н. HCl на 100 мл смолы. После этого она готова к загрузке в колонку. Хранить подготовленную смолу следует под раствором 2 н. HCl.

Регенерация смолы. По окончании работы смолу в колонке промывают 200 мл 1 н. HNO_3, водой до pH промывного раствора ~ 4—5 и затем 2 н. HCl со скоростью 1 мл/мин.

Ход анализа. Навеску воздушно-сухой почвы 6—8 г прокаливают в муфеле при температуре 500 °С, вносят носитель

свинца и переводят в раствор сплавлением с перекисью натрия или разложением смесью плавиковой кислоты и концентрированной азотной кислоты.

При анализе золы растений (5—10 г) и пищевых продуктов (20—50 г) навеску помещают в термостойкий стакан, вносят носитель Pb и растворяют в концентрированной HCl. Нерастворившийся остаток отфильтровывают, озоляют в муфеле и растворяют в концентрированной HCl. Растворы объединяют и разводят водой до 2 н. HCl. Раствор пропускают через колонку диаметром 10 мм, заполненную 10 мл смолы со скоростью 1 мл/мин. Затем смолу в колонке промывают 100 мл 1 н. HCl с той же скоростью, а свинец десорбируют со смолы, пропуская через колонку 100 мл 0,01 н. HCl со скоростью 0,5 мл/мин.

Десорбат упаривают до 10—15 мл, нейтрализуют 10% аммиаком до pH 1,5, нагревают, к горячему раствору приливают 5 мл буферного раствора и 10 мл 10% раствора бихромата натрия (или аммония). Нагревают на водяной бане в течение 1 ч, периодически по 1 капле добавляя в пробу уксусную кислоту и подливая в водяную баню воду до постоянного уровня. Затем переносят осадок бихромата свинца в центрифужную пробирку, промывают три раза водой и спиртом, и помещают на взвешенную мишень. Мишень высушивают, взвешивают для определения выхода и оставляют на 30 сут для накопления ^{210}Bi. Измерения активности ^{210}Bi производят на установке УМФ с торцовым счетчиком СБТ-13.

Концентрацию ^{210}Pb вычисляют по формуле

$$A_{^{210}Pb} = A_{^{210}Bi} = \frac{NK}{\rho P} \text{ Ки/кг}, \qquad (4)$$

где N — скорость счета, выделенного препарата за вычетом фона, имп./мин; ρ — поправка на выход носителя, доли; P — масса пробы, взятой на анализ, кг; K — коэффициент пересчета от имп./мин к Ки для используемого прибора.

Примечание. Если нужно быстро получить результат, мишень измеряют сразу после нанесения хромата свинца и еще 2—3 раза в течение 3—10 сут (следует учесть, что осадок захватывает некоторое количество ^{210}Bi и его концентрация сразу после выделения не равна нулю). В этом случае концентрацию ^{210}Pb вычисляют по формуле

$$A_{^{210}Pb} = \frac{A_t - A_1 \exp(-\lambda_{^{210}Bi} t)}{1 - \exp(-\lambda_{^{210}Bi} t)}, \text{ Ки/кг},$$

где A_1 — концентрация ^{210}Pb в момент первого измерения, вычисляют по (4); A_t — концентрация ^{210}Bi в момент любого из последующих измерений, вычисляют по (4); t — время между измерениями, ч; $\lambda_{^{210}Bi} = 0{,}00578 \cdot ч^{-1}$.

4.3.16.2. В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Пробу воды объемом 2—10 л подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 1, приливают 2 мл насыщенного раствора хлористого кальция на каждые 2 л и 1 мл титрованного раствора носителя свинца.

Раствор перемешивают, добавляют сухую тонкорастертую соду до образования осадка $CaCO_3$, затем раствор хлорного железа (100 мг по железу) и 15 мл 10% водного раствора аммиака (на каждые 2 л). Нагревают и дают отстояться.

Просветленный раствор фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», осадок растворяют на фильтре в 2 н. HCl и пропускают через колонку со смолой ЭДЭ-10П.

Дальнейший ход анализа аналогичен приведенному на с. 171.

4.3.17. Определение радия-226

Радий — радиоактивный элемент II группы периодической системы элементов. По химическим свойствам он весьма сходен с барием, но более активен. Единственное валентное состояние равно 2^+.

Слаборастворимые соли радия — сульфат и карбонат. Свойства солей радия, в основном, аналогичны свойствам солей бария, однако растворимость последних, как правило, выше.

Известны 14 изотопов радия с массовыми числами 213 и 218—230, как природных, так и полученных искусственным путем. Первый изотоп радия — ^{226}Ra — был выделен из урановой смолы в 1889 г. Он образуется из иония (^{230}Th) при α-распаде и, в свою очередь, распадается с $T_1/_2 = 1622$ года, испуская α-частицы с энергией 4,77 МэВ.

Три изотопа радия являются членами природных радиоактивных семейств: ^{223}Ra, ($T_1/_2 = 11{,}4$ сут, α) образуется при α-распаде ^{227}Th или при β-распаде ^{223}Fr, ^{224}Ra ($T_1/_2 =$

= 3,64 сут, α) — продукт α-распада ^{228}Th; ^{228}Ra ($T_{1/2}$ = 6,7 года, β) образуется при α-распаде ^{232}Th.

4.3.17.1. В ПОЧВЕ, РАСТИТЕЛЬНОСТИ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Принцип эманационного метода. Он основан на выделении радия в виде сульфата радия-бария, последующем растворении сульфата в трилоне Б и измерении активности эманации радия — радона на лабораторном α-анализаторе «Альфа-1». Чувствительность метода $n \cdot 10^{-13}$ Ки/проба; погрешность ± 20%.

Реактивы. 1. Плавиковая кислота.

2. Азотная кислота концентрированная.

3. Соляная кислота концентрированная, 6 н.

4. Серная кислота, 20%.

5. Раствор бария хлористого, 50 мг Ba/мл.

6. Натрий углекислый кристаллический, 5%, 1% растворы.

7. Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), 5% раствор в 5% растворе соды.

8. Раствор NH_4OH (1 : 1).

9. Силикагель.

10. Натронная известь.

Ход анализа. Навеску воздушно-сухой пробы почвы (до 5 г), измельченную до 150 меш, помещают в платиновую чашку, вносят носитель бария (50 мг) и прокаливают в муфельной печи при температуре 550—600 °С для удаления органических веществ.

После остывания пробу разлагают смесью плавиковой и HNO_3 кислот, взятых в отношении 1 : 2. Для этого в платиновую чашку приливают смесь указанных кислот и нагревают на песчаной бане до получения сухого остатка. Операцию разложения пробы повторяют от 3 до 15 раз. После этого сухой остаток обрабатывают 2—3 раза концентрированной соляной кислотой для удаления иона фтора. Упаривают кислоту досуха, и остаток растворяют в разбавленной 1 : 1 HCl. В том случае, если объем раствора составляет 50—60 мл, то его помещают в барботер и определяют ^{226}Ra эманационным методом. Если объем раствора больше, то производят концентрирование при помощи осаждения $Ba(Ra)SO_4$, как описано ниже.

Золу растительности и пищевых продуктов (10—50 г) помещают в термостойкий стакан, вносят носитель бария в ви-

де $BaCl_2$ и растворяют при нагревании в разбавленной (1 : 1) соляной кислоте. Нерастворившийся остаток отфильтровывают, озоляют и сплавляют в платиновом тигле с пятикратным количеством Na_2CO_3 в муфеле или на газовой горелке. Охлажденный плав выщелачивают горячим 1% содовым раствором. Осадок отфильтровывают и растворяют в соляной кислоте (1 : 1). Полученный после разложения раствор присоединяют к основному. Затем солянокислый раствор доводят разбавленным 1 : 1 аммиаком до pH 1—2 по универсальной индикаторной бумаге, нагревают до кипения и осаждают $BaSO_4$ разбавленной серной кислотой. Кипятят 10 мин, после чего осадку дают отстояться в течение 2—3 ч. Прозрачный раствор над осадком сливают, осадок отфильтровывают через тигель № 3 или № 4 с пористым стеклянным дном и хорошо промывают водой. Затем его растворяют в горячем щелочном растворе (20—25 мл) трилона Б. Тигель, через который проводилось фильтрование, помещают в другой стакан, заливают 10—15 мл трилона Б и кипятят несколько минут. Затем оба раствора сливают вместе. Объединенный раствор должен быть прозрачным. Его упаривают до 20—30 мл и заливают в барботер, который продувают 10—15 мин и запаивают. Дату и время запайки записывают.

Измерение радона производят через 4—7 сут, в зависимости от предполагаемого содержания радия в пробе, на сцинтилляционном α-анализаторе «Альфа-1» или САС-Р-2.

Порядок проведения измерений. Откачку сцинтилляционных камер проводят с помощью форвакуумного насоса. Камеры следует откачивать до 10^{-1}—10^{-2} мм рт. ст. Для заполнения камеры радоном к верхнему патрубку камеры, отверстие которой закрыто резиновой трубкой с винтовым зажимом, присоединяют осушитель, наполненный силикагелем и натронной известью (соотношение 1 : 1). К другому концу осушителя подключают горизонтальный конец запаянного барботера. Конец барботера, ведущий к камере, отламывают (под резиной) и медленно приоткрывают кран камеры. Когда давление в барботере и камере уравняется, кран камеры закрывают, отламывают верхний конец барботера и вновь приоткрывают кран. Скорость тока воздуха устанавливают такой, чтобы можно было считать пузырьки, проходящие через раствор. В общей сложности пропускание воздуха должно продолжаться 7—10 мин. После того как давление в камере сравняется с атмосферным, кран камеры закрывают, барботер отсоединяют и записывают время заполнения

радоном. Камеру выдерживают 2,5—3,0 ч (для установления радиоактивного равновесия между радоном и продуктами распада), после чего производят измерение.

Концентрацию ^{226}Ra рассчитывают по формуле

$$A = \frac{(N - N_\Phi) K P_1}{[1 - \exp(-\lambda t)] P P_0} \text{ Ки/кг},$$

где N — скорость счета препарата и фона, имп./мин; N_Φ — скорость счета фона камеры, имп./мин; K — коэффициент перехода от имп./мин к Ки; λ — константа распада радона; t — время накопления радона; P — масса золы, взятой на анализ, г; P_1 — общая масса золы, г; P_0 — масса пробы, кг.

Примечание. Если в лаборатории имеется раствор ^{133}Ba, то одновременно с носителем бария желательно вносить в пробу индикатор ^{133}Ba для последующего определения выхода носителя. Для этого после растворения осадка $Ba(Ra)SO_4$ в трилоне Б в растворе измеряют на γ-спектрометре содержание ^{133}Ba и рассчитывают выход носителя. Затем пробу запаивают в барботере для последующего определения ^{226}Ra по радону.

4.3.17.2. В костной ткани

Принцип эманационного метода. Он основан на соосаждении ^{226}Ra с солями бария с целью концентрирования и очистки от других радиоактивных нуклидов. Измерение активности эманации радия — радона производят на лабораторном α-анализаторе «Альфа-1». Чувствительность метода $n \cdot 10^{-13}$ Ки/проба. Погрешность ±20%.

Реактивы. 1. Соляная кислота концентрированная.

2. Серная кислота, 10%, 0,5%.

3. Уксусная кислота ледяная.

4. Едкий натрий, 4 н. раствор.

5. Раствор бария азотнокислого, 20 мг Ba/мл.

6. Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), 10%, 5% раствор в 5% растворе Na_2CO_3.

7. *Углекислый натрий, безводный.*

8. Гидроксиламин солянокислый, 20% раствор.

Ход анализа. Озоленную при температуре 600—700 °С пробу костной ткани тщательно растирают до порошкообразного состояния. К 20 г золы добавляют 100 мг Ba и растворяют в 200 мл концентрированной HCl при нагревании.

Солянокислый раствор разбавляют в 6—7 раз водой, нагревают до кипения и при непрерывном перемешивании добавляют горячий раствор 10% серной кислоты до полного осаждения сульфатов бария. Осадок кипятят 5 мин (задержка на этой стадии не рекомендуется, так как может выпасть сульфат кальция).

Через 15—20 мин осадок $BaSO_4$ отфильтровывают, промывают 0,5% серной кислотой, переносят в стакан, добавляют 100 мл 10% трилона Б и по каплям 4 н. раствор едкого натрия до pH 10,5. При этом происходит растворение осадка. В случае необходимости раствор нагревают на водяной бане и отфильтровывают оставшиеся твердые частицы.

В раствор добавляют 35 мл воды и вносят по каплям *ледяную уксусную кислоту, доводя pH до 4,5—5,0. При этом* сульфат бария снова осаждается, увлекая радий. Осадку дают отстояться несколько часов, отфильтровывают и промывают 0,5% H_2SO_4 до полного удаления трилона Б. Затем сульфат бария растворяют в горячем 5% щелочном растворе трилона Б. Дальнейшее проведение анализа дается на с. 174.

4.3.17.3. В объектах внешней среды

Принцип радиометрического метода. Он может быть использован в случае отсутствия в лаборатории аппаратуры для измерения радона; основан на выделении суммы изотопов радия — ^{225}Ra, ^{223}Ra, ^{224}Ra в виде сульфата радия-бария и непосредственном измерении α-активности препарата ^{226}Ra после полного распада ^{224}Ra.

Реактивы. Применяются те же, которые указаны на с. 173, 175.

Ход анализа. Переведение проб в раствор и осаждение сульфата бария даны на с. 173. Промытый осадок сульфата бария переносят в стакан с помощью 150 мл воды, добавляют 1 г солянокислого гидроксиламина — (5 мл 20% раствора) и кипятят 5—10 мин, после чего вносят 15—20 г соды и снова кипятят при непрерывном помешивании 20—30 мин, подливая время от времени воду, чтобы объем пробы составлял ~200 мл. Осадку дают осесть на дно стакана, надосадочную жидкость декантируют. Осадок промывают 5% раствором соды при кипячении в течение 3—5 мин, после чего его отфильтровывают, промывают 5% раствором соды до отрицательной реакции на сульфат-ион, а затем один раз водой. Карбонаты растворяют в 2 н. соляной кислоте, кипятят до

полного удаления углекислоты. В пробу вносят раствор трехвалентного железа и осаждают безугольным аммиаком гидроокись для очистки карбонатов радия от полония, тория, урана и свинца. Осадок отфильтровывают и отбрасывают. Фильтрат, содержащий изотопы радия (^{224}Ra, ^{226}Ra, ^{228}Ra), подкисляют соляной кислотой до pH 2, нагревают до кипения и осаждают сульфат бария 5% раствором серной кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, высушивают и прокаливают при температуре 900 °С в течение 1 ч. Время осаждения сульфата бария записывают.

Прокаленный осадок высыпают на взвешенную подложку из полиэтилена (перлона), смачивают спиртом и равномерно распределяют по подложке. Затем ее оставляют на 30 сут для распада ^{224}Ra и установления равновесия ^{226}Ra с продуктами распада. Эманирование радона из прокаленных осадков сульфата бария отсутствует. Измерение α-активности производят на установке с малофоновым α-счетчиком (2—4 имп./ч). Концентрацию ^{226}Ra в пробе рассчитывают по формуле

$$A = \frac{NK}{P},$$

где А — концентрация радия, Ки/кг (л); N — скорость счета препарата за вычетом фона, имп./мин; Р — сырая масса (объем) пробы, кг (л); К—коэффициент перехода от имп./мин к Ки.

Коэффициент перехода определяют с помощью точно такого же препарата, содержащего известное количество ^{226}Ra, находящегося в равновесии с продуктами распада. Поэтому

$$K = \frac{A}{N},$$

где А — активность эталонного раствора ^{226}Ra, Ки; N — скорость счета эталонного препарата, имп./мин.

Примечание. Для увеличения эффективности регистрации излучения и уменьшения времени измерения рекомендуют применять метод введения $Ba(Ra)SO_4$ в сцинтиллятор. Для этого осадок $Ba(Ra)SO_4$ переносят в полистироловую кювету, добавляют сцинтиллятор ZnS(Ag) и 2—3 мл спирта. Подсушивают и измеряют на радиометрической установке. Измерение проводят через 30 сут, после распада ^{224}Ra и установления радиоактивного равновесия^{226} со своими продуктами распада. (Подробнее об этом методе измерения см. на с. 264).

4.3.18. Определение радия-228 в объектах внешней среды

Принцип метода. Он основан на осаждении дочернего ^{228}Ac ($T_1/_2 = 6{,}13$ ч) с носителем лантаном и измерении β-активности выделенного препарата на малофоновой установке.

Реактивы. Раствор лантана азотнокислого, 50 мг La/мл. Остальные реактивы приведены на с. 173.

Ход анализа. В раствор, полученный после переведения сульфата бария в карбонат, очищенный от тория, ^{210}Pb и др. элементов и подкисленный соляной кислотой до pH 2, приливают раствор носителя лантана (60 мг на La_2O_3) и оставляют на 36 ч (~6 $T_1/_2$ ^{228}Ac). Затем нагревают раствор до температуры 70 °С и аммиаком без углекислоты осаждают гидроокись лантана. Осадок отфильтровывают. Время окончания фильтрования записывают (время отделения ^{228}Ac от ^{228}Ra). Фильтрат оставляют для выделения ^{226}Ra с сульфатом (или карбонатом) бария. Осадок промывают три раза 5 мл порциями горячей воды, соединяя промывную воду с фильтратом. Осадок высушивают, прокаливают, растирают в тигле стеклянным пестиком (палочкой) и переносят на стандартную подложку для измерения β-активности ^{228}Ac.

Измеряют скорость счета препарата на малофоновой установке для измерения β-активности, для которой известен коэффициент перехода от имп./мин к Ки. Измерения повторяют еще 2 раза с интервалом в 2 ч, а затем через 13—18 ч, чтобы убедиться в радиохимической чистоте выделенного ^{228}Ac.

Рассчитывают концентрацию ^{228}Ra в пробе по формуле

$$A = \frac{N_{^{228}Ac}\, K_{^{228}Ac}}{\exp(-\lambda_{Ac} t)[1-\exp(-\lambda_{Ac} t_1)]P} \text{ Ки/кг (л)},$$

где N — скорость счета препарата актиния за вычетом фона, имп./мин; t — время, прошедшее от момента осаждения гидроокиси лантана (момент отделения ^{228}Ac от ^{228}Ra до момента измерения скорости счета; t_1 — время накопления ^{228}Ac в растворе ^{228}Ra; K — коэффициент перехода от имп./мин к Ки для ^{228}Ac; P — масса (объем) пробы, кг (л).

4.3.19. Определение тория

Торий — первый член группы актинидов периодической системы элементов. Содержание его в земной коре составля-

ет $8 \cdot 10^{-4}$ масс.%. В природных соединениях торий связан с ураном, редкоземельными элементами и цирконием.

Хотя торий относят к семейству актинидов, по некоторым свойствам он близок также к элементам второй подгруппы IV группы периодической системы — Ti, Zr, Hf. В соединениях торий почти исключительно четырехвалентен. Химические свойства тория определяются большими размерами его атома и ионов, высоким зарядом иона и небольшой суммой ионизационных потенциалов. Ион Th^{4+} отличается сильной склонностью к гидролизу и образованию комплексных соединений. Наиболее устойчивый и важный окисел тория — ThO_2. При взаимодействии растворов солей тория со щелочами или аммиаком выделяется гидроокись $Th(OH)_4$, причем осаждение начинается при pH 3,5—3,6. Эту реакцию используют для грубого разделения тория и редких земель. Торий образует многочисленные хелатные соединения нерастворимые в воде, но растворимые в органических растворителях. Это свойство облегчает его отделение от многих элементов.

К труднорастворимым в воде соединениям тория принадлежат фториды, оксалаты, фосфаты.

Отделение тория от большинства элементов, кроме иттрия, скандия и лантанидов, проводят осаждением в виде оксалата. Широко распространено также осаждение тория йодатом калия; при этом, однако, соосаждаются скандий, титан и цирконий, а также четырехвалентные церий и уран. В случае предварительного введения перекиси водорода церий восстанавливается до трехвалентного, а уран окисляется до шестивалентного, что предотвращает их осаждение. Для отделения тория применяют также ряд органических реагентов — себациновую, фениларсоновую и мета-нитробензойную кислоты, а также экстракцию Th трибутилфосфатом из азотнокислых растворов и ионный обмен.

Природный торий состоит из двух радиоактивных изотопов: ^{232}Th и продукта его распада — ^{228}Th.

Торий — исходный элемент радиоактивного семейства 4n, и путем α-распада ($T_1/_2 = 1{,}4 \cdot 10^{10}$ лет) превращается в ^{228}Ra

$$^{232}Th \xrightarrow{\alpha} {}^{228}Ra \xrightarrow{\beta^-} {}^{228}Ac \xrightarrow{\beta^-} {}^{228}Th.$$

^{228}Th является α-излучателем с $T_1/_2 = 1{,}9$ года. Вследствие малой концентрации ^{232}Th в природных объектах (вода, почва и т. д.) для его определения используют колориметрические методы, в основу которых положены реакции образова-

ния окрашенных соединений тория с органическими реагентами, чаще всего с тороном (красно-фиолетовая окраска) и арсеназо III (сине-зеленая окраска).

4.3.19.1. В ПОЧВЕ, ИЛЕ И РАСТИТЕЛЬНОСТИ С РЕАКТИВОМ АРСЕНАЗО III

Принцип фотометрического метода. Он основан на предварительном извлечении тория из пробы путем соосаждения с кальцием в виде оксалата, очистке от примесей на аниоките АВ-17 с последующим фотометрическим определением с арсеназо III. Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-6}$ г/проба; погрешность ±10%.

Реактивы. 1. Перекись натрия.
2. Аммиак, 50% раствор.
3. Соляная кислота, 4 н. и 8 н. растворы.
4. Кальций хлористый, 100 мг Ca/мл.
5. Перекись водорода.
6. Щавелевая кислота, кристаллическая и 4% раствор.
7. Арсеназо III, 0,1% раствор.
8. Торий азотнокислый, 10 мкг Th/мл.
9. Анионит АВ-17 (зернение 0,5 мм).

Подготовка смолы. В 400-мл стакан помещают 100 г смолы и последовательно промывают, помешивая, 5—10 раз 1 н. NaOH, два раза водой, четыре раза 2 н. соляной кислотой. Перед работой колонку промывают 50 мл 8 н. соляной кислоты.

Ход анализа. Предварительно тщательно растертый в агатовой ступке 1 г пробы сплавляют с перекисью натрия (6-кратное количество) в корундовом тигле в муфельной печи при температуре 600—700 °С. После сплавления, продолжающегося около 30 мин, тигель охлаждают, помещают в стакан емкостью 500 мл, добавляют 300 мл дистиллированной воды и кипятят 15—20 мин. После отстаивания отфильтровывают осадок через фильтр «синяя лента», промывают горячей водой и растворяют в 4 н. соляной кислоте. Раствор собирают в мерную колбу на 100 мл и доводят объем до метки с помощью 4 н. соляной кислоты. Отбирают от 10 до 50 мл раствора в 250-мл стакан и нейтрализуют до начала выпадения гидроокисей. Вводят 3 мл соляной кислоты (1 : 1), 4 мл раствора хлористого кальция (100 мг/мл кальция), 5 капель перекиси водорода и разбавляют до 100 мл водой. Кипятят 5 мин, затем добавляют 6 г щавелевой кислоты и ос-

тавляют не менее чем на 3 ч (лучше на ночь). Осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывают 1% щавелевой кислотой и подсушивают на фильтре в сушильном шкафу. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель (емкость 20 мл) и озоляют в муфельной печи при температуре 550 °С от 45 мин до 1 ч. После охлаждения осадок смачивают несколькими каплями воды, добавляют 10 мл 4 н. соляной кислоты и растворяют при нагревании на плитке. Содержимое тигля переносят в стакан емкостью 50 мл и ополаскивают тигель 4 н. соляной кислотой до тех пор, пока объем раствора не достигнет 20—25 мл. Раствор упаривают в два раза и после охлаждения пропускают через колонку с анионитом АВ-17 (высота колонки 25 см; внешний диаметр 1 см; высота слоя анионита 18 см) со скоростью 1 мл/мин. После пропускания основного раствора колонку промывают 8 н. соляной кислотой и вытекающий раствор собирают в две мерные 25-мл колбы по 20 мл в каждую. Затем колонку промывают последовательно водой (50 мл), 1 н. соляной кислотой (30 мл) и 8 н. соляной кислотой (50 мл), после чего ее можно использовать для следующего опыта. В мерные колбы добавляют 2 мл 4% щавелевой кислоты, 0,5 мл 0,1% раствора арсеназо III и фотометрируют на ФЭК-Н-57 с красным светофильтром в кювете на 10 мл.

Первый раствор измеряют относительно холостого раствора, содержащего 400 мг кальция и 0,5 мл 0,1% арсеназо III в 25 мл 8 н. соляной кислоты; для второго применяют холостой раствор без кальция. Как правило, основная часть тория содержится в первой колбе.

Оптическая плотность второго раствора при указанных параметрах колонки обычно не превышает 0,01 единицы шкалы фотоэлектроколориметра. Однако, для проверки полноты извлечения тория этот раствор рекомендуют измерять. Количество тория рассчитывают по градуировочной кривой. Для построения градуировочной кривой приготавливают серию растворов, содержащих в объеме 25 мл соответственно от 2 до 30 мкг тория (используют раствор нитрата тория с концентрацией тория 10 мкг/мл), 400 мг кальция, 2 мл 4% щавелевой кислоты и 0,5 мл 0,1% раствора арсеназо III.

Концентрацию тория в пробе (в мкг/г) рассчитывают по формуле

$$C = \frac{C_1 \cdot V_0}{P \cdot V_1},$$

где C_1 — содержание тория, найденного по градуировочной кривой, мкг; V_0 — общее разведение навески исходного вещества, мл; V_1 — объем аликвотной части, мл; P — масса навески исследуемой пробы, г.

4.3.19.2. В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ С РЕАКТИВОМ АРСЕНАЗО III

Принцип фотометрического метода. Он основан на определении тория фотометрически с арсеназо III. Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-3}$ мг Th/л; погрешность ±10%.

Реактивы. 1. Азотная кислота концентрированная.

2. *Хлорная кислота концентрированная.*

Остальные реактивы указаны на с. 180.

Ход анализа. В зависимости от предполагаемого содержания тория, отмеряют 50—100 мл профильтрованной воды, подкисляют несколькими каплями азотной кислоты, упаривают до влажных солей. Затем обрабатывают смесью трех кислот (HNO_3 — 10 мл и по 3 мл HCl и $HClO_4$) при нагревании с последующим упариванием почти досуха. Растворяют при нагревании 8 н. HCl (~5 мл) и в зависимости от предполагаемого содержания тория и примесей проводят анализ следующим образом.

Если содержание тория невелико и мешающие примеси (уран, железо, алюминий, марганец и др) практически отсутствуют, раствор переносят в 25-мл колбу, прибавляют на кончике шпателя (1 мг) аскорбиновой кислоты, перемешивают, вводят 2 мл 4% раствора щавелевой кислоты, 0,5 мл 0,1% раствора арсеназо III, доводят до метки 8 н. HCl и фотометрируют, как изложено на с. 181.

Градуировочную кривую строят, применяя 8 н. HCl, но не вводя кальций.

В случае присутствия мешающих примесей, раствор нейтрализуют аммиаком до начала выпадений гидроокисей. Вводят 3 мл соляной кислоты (1 : 1), 4 мл раствора хлористого кальция с содержанием кальция 100 мг/мл, 5 капель перекиси водорода и разбавляют раствор до 100 мл дистиллированной водой. Кипятят 5 мин, затем добавляют 6 г. щавелевой кислоты и оставляют не менее чем на 3 ч (лучше на ночь). Осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывают 1% раствором щавелевой кислоты, подсушивают на фильтре в сушильном шкафу. Переносят фильтр с осадком в фарфоровый тигель (емкостью 20 мл) и озоляют в муфельной печи при температуре 550 °С от 45 мин до 1 ч. После

охлаждения осадок смачивают несколькими каплями воды, добавляют 10 мл 8 н. HCl и растворяют при нагревании на плитке. Раствор фильтруют (фильтр промывают 8 н. HCl) и фотометрируют, как описано выше.

Концентрацию тория в пробе (в мкг/л) рассчитывают по формуле

$$C = \frac{A}{V_{\text{л}}},$$

где A — количество тория, найденного по градуировочной кривой, мкг; V — объем раствора, взятый для анализа, л.

4.3.19.3. В ПОЧВЕ С РЕАКТИВОМ «ТОРОН»

Принцип фотометрического метода. Он основан на соосаждении тория с оксалатом и последующем фотометрическом определении с реактивом «торон». Чувствительность метода 10^{-5} г/проба; погрешность ±20%.

Реактивы. 1. Лантан азотнокислый, 10 мг La/мл.

2. Едкий натр.

3. Аммиак безугольный.

4. Соляная кислота, 2 н., 6 н.

5. Щавелевая кислота кристаллическая, 1% раствор.

6. Гидроксиламин солянокислый, 10% раствор.

7. «Торон», триатриевая соль бензол-2-арсеновая кислота-(1-азо-1)-2-оксикарталин-3,6-дисульфокислоты, 0,1% раствор.

8. Стандартный раствор тория азотнокислого, 1 мг Th/мл.

Ход анализа. Из прокаленной при температуре 500—600 °С почвы отбирают навеску 5 г и помещают в железный тигель, емкостью 100 мл, добавляют 10 мг свободного от тория лантана в виде раствора азотнокислого лантана и сплавляют с 10-кратным количеством едкого натра. Сплавление со щелочью необходимо производить при медленном повышении температуры. После окончания реакции температуру поднимают до 700—800 °С и выдерживают плав в печи 40 мин.

Охлажденный плав вместе с тиглем помещают в стакан емкостью 1 л и выщелачивают кипящей водой, прибавляя ее небольшими порциями. Общий объем воды должен быть не менее 0,5 л. Раствор с осадком гидроокисей кипятят 5—10 мин и отфильтровывают горячим. Промывают осадок на фильтре горячей водой, и растворяют в горячей 2 н. соляной кислоте. Аммиаком доводят pH раствора до 1,5, осажда-

ют оксалат лантана (тория) избытком насыщенного раствора щавелевой кислоты. Раствор с осадком оставляют на 1 ч. Затем оксалаты отфильтровывают, промывают 2—3 раза 1% раствором щавелевой кислоты и растворяют в горячей 6 н. соляной кислоте. Переосаждают оксалаты при pH 1,5. Осадок прокаливают при температуре 700 °С в течение 1 ч и растворяют в 2 н. соляной кислоте. Раствор нагревают до кипения, кипятят до полного удаления CO_2 и осаждают гидроокись лантана безугольным аммиаком. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, содержащей аммиак, и растворяют в 2 н. соляной кислоте. Раствор выпаривают с 5—10 каплями 10% раствора солянокислого гидроксиламина до минимального объема (0,5—1 мл).

Переводят раствор в кювету длиной 50 мм; стакан тщательно промывают небольшими порциями дистиллированной воды, приливают 1,5 мл 0,1% раствора торона. Объем раствора доводят дистиллированной водой до 15 мл, перемешивают и измеряют светопоглощение (не позднее чем через 2 ч после приготовления раствора) на фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром. После этого содержимое кюветы переносят в стакан, ополаскивают, соединяют все растворы и осаждают гидроокись лантана (тория) для определения химического выхода по носителю, прокаливают и взвешивают.

По заранее построенной градуировочной кривой определяют содержание тория в анализируемой пробе почвы и вычисляют концентрацию, учитывая химический выход по носителю.

Примечание. Методика определения ^{232}Th в золе и растительности не отличается от приведенной для почвы.

4.3.19.4. В ЗОЛЕ КОСТЕЙ И МОЛОКЕ С РЕАКТИВОМ «ТОРОН»

Принцип фотометрического метода. Он основан на соосаждении тория с оксалатом лантана и последующем фотометрическом определении с реактивом «торон». Чувствительность метода 10^{-5} г/проба; погрешность ±20%.

Реактивы. Применяются те же, что и указанные на с. 183.

Ход анализа. В 2—3-л стакан помещают 100 г золы костей и растворяют при нагревании в 100 мл концентрированной соляной кислоты. Приливают растворы носителей лантана (10 мг La_2O_3) и алюминия (100 мг Al_2O_3). Выпаривают до сиропа. Разбавляют водой до 1,5 л, нагревают до температуры 70 °С и, энергично перемешивая, приливают разбавленный

раствор аммиака (1 : 10) до тех пор, пока pH не станет равным 2—3.

Осадку дают сесть на дно стакана и фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Фильтрат отбрасывают, осадок промывают 3 раза 5-мл порциями горячей воды. Затем его растворяют в минимальном количестве 2 н. соляной кислоты (30 мл), приливают около 15 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и нагревают до температуры 70 °С.

Раствор нейтрализуют аммиаком до pH 2 для осаждения оксалата лантана (и попавшего в осадок кальция). При этом алюминий остается в растворе. Дают раствору остыть и отфильтровывают осадок через бумажный фильтр «синяя лента».

Осадок оксалата лантана растворяют в 25—30 мл горячей 2 н. соляной кислоты. Приливают 5—10 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и нейтрализуют до pH 2. Осадок охлаждают, отфильтровывают.

Для окончательного отделения от алюминия делают третье переосаждение оксалата лантана. Осадок отфильтровывают, высушивают и прокаливают при температуре 500—600 °С в течение 1 ч. Растворяют осадок в 50 мл 2 н. горячей соляной кислоты. Раствор кипятят до полного удаления углекислоты и охлаждают до температуры 70 °С.

Гидроокись лантана осаждают аммиаком (без CO_2), фильтруют. Фильтрат (Са) отбрасывают.

Осадок гидроокиси лантана растворяют в 25 мл горячей 2 н. соляной кислоты и готовят раствор для колориметрирования, как указано на с. 184.

Измерение на фотоколориметре ФЭК-М. 1. Выбор светофильтров. Для повышения точности измерений применяют цветные фильтры. Для двух растворов тория, отличающихся по концентрации на 10—15%, производят измерения оптической плотности при трех светофильтрах. Работа с данным раствором производится светофильтром, у которого разница в оптической плотности для этих двух концентраций имеет максимальное значение.

2. Выбор кюветы. Прилагаемый к прибору набор кювет с различными расстояниями между рабочими гранями позволяет подобрать для каждого раствора кювету с такой рабочей длиной, чтобы измерения проводились на участке шкалы, дающем наименьшие относительные ошибки.

3. Измерение оптической плотности. В правый пучок света помещают кювету с исследуемым раствором, а в левый —

кювету с растворителем. Рабочая длина кювет должна быть одинакова. Индекс левого барабана устанавливают на нулевом делении шкалы оптической плотности. Вращением круговых фотометрических клиньев стрелку гальванометра устанавливают также на нуль. Затем в правый пучок света вводят кювету с растворителем, при этом стрелка гальванометра отклоняется от нулевого положения. Вращением измерительных барабанов стрелку гальванометра вновь устанавливают на нуль. Величину оптической плотности отсчитывают по левому барабану. Измерение следует повторить несколько раз, подводя стрелку гальванометра к нулю то слева, то справа. Из полученных отсчетов нужно вычислить среднее значение оптической плотности.

4. Приготовление растворителя. В мерную 100-мл колбу наливают 50 мл воды, 4 мл концентрированной соляной кислоты, 10 мл 0,1% раствора торона, перемешивают и доливают водой до метки.

Построение градуировочной кривой. Готовят стандартный раствор $Th(NO_3)_4$, концентрация тория в котором равна 1 мг/мл. Титр этого раствора определяют осаждением гидроокиси тория и ее прокаливанием до окиси при температуре 1000 °С. Для построения градуировочной кривой к различным количествам (от 0 до 0,2 мл) стандартного раствора тория добавляют 7 мл воды, 0,6 мл концентрированной соляной кислоты и 1,5 мл 0,1% раствора торона. Полученный раствор переводят в рабочую кювету, доводят водой до 15 мл, перемешивают и измеряют оптическую плотность. Затем строят градуировочную кривую, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной — соответствующие им оптические плотности.

4.3.19.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ИЗОТОПОВ ТОРИЯ В ПОЧВЕ, ИЛЕ И РАСТИТЕЛЬНОСТИ

Принцип метода. Он заключается в выделении изотопов тория на катионообменной смоле с последующей сорбцией на люминофоре и измерении их α-активности.

Для определения химического выхода изотопов тория используют радиоактивный индикатор — β-активный изотоп ^{234}Th, который добавляют в пробу перед проведением анализа.

Чувствительность метода $5 \cdot 10^{-13}$ Ки/проба.

Реактивы. 1. Аммиак водный
2. Кислота соляная (1 : 1). 2 н.
3. Кислота фтористоводородная концентрированная.
4. Кислота хлорная концентрированная.
5. Перекись натрия.
6. Спирт этиловый.
7. Цинк сернокислый активированный серебром, марки К-9, К-11, Б-3С, ФС-4.
8. Катионообменная смола КУ-2, пористая, в H^+-форме.
9. Раствор ^{234}Th солянокислый.

Приготовление реактивов. 1. Смолу измельчают в ступке под водой и многократной декантацией отделяют от мелких частиц, образующих оседающую муть. Стеклянные колонки (диаметр 10—12 мм, высота 100 мм) заполняют подготовленной смолой на высоту 5—6 см и промывают 2 н. HCl. В перерывах между работой смола всегда должна находиться под слоем 2 н. HCl.

2. Приблизительно 50—100 г азотнокислого уранила растворяют в 500 мл 1—1,5 н. HCl и пропускают через пористый катионит КУ-2 со скоростью 5—6 мл/мин.

Для полного отделения от уранила смолу промывают 200—300 мл 2 н. HCl. О полноте отделения урана свидетельствует отсутствие α-активности в последней порции промывного раствора.

Десорбцию ^{234}Th проводят 7—10% раствором карбоната аммония. Затем раствор карбоната подкисляют соляной кислотой, разлагают кипячением и доводят кислотность приблизительно до 1—2 н. по HCl. Раствор ^{234}Th заливают в мерную колбу и на анализ берут определенную аликвоту в зависимости от требуемой активности. Скорость счета индикатора должна составлять 500—1000 имп./мин в 2—5 мл.

Ход анализа. Навеску воздушно-сухой почвы или ила от 0,5 до 4 г, растертую до 150 меш в ступке, прокаливают в муфельной печи при температуре 400—600 °С для сжигания органических веществ и сплавляют в корундизовом тигле с перекисью натрия при температуре 700—800 °С до образования прозрачного плава. На 1 г пробы берут 8 г перекиси натрия. Плав охлаждают и выщелачивают горячей водой в стакане, в который предварительно внесен радиоактивный индикатор ^{234}Th. После выщелачивания осадку гидроокисей дают отстояться, а затем отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают горячей водой и растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) (на фильтре). Доводят

кислотность до 2—3 н. HCl, после чего раствор используют для проведения анализа.

Растения в количестве 50 г, предварительно промытые, высушенные, озоляют в муфельной печи при температуре 600 °С (не допуская воспламенения). Навеску золы обрабатывают в платиновой чашке, в которую предварительно внесен индикатор ^{234}Th, 2—3 раза смесью плавиковой и хлорной кислот (2 : 1) при нагревании на песчаной бане. Сухой остаток три раза обрабатывают хлорной кислотой для удаления ионов фтора, следы которого мешают последующему определению изотопов тория. После прибавления последней порции хлорной кислоты и упаривания почти досуха, остаток растворяют в минимальном количестве 2—3 н. HCl. При наличии нерастворившихся частиц их отфильтровывают, промывают 2—3 н. HCl. Промывной и основной растворы объединяют и используют для анализа.

Рабочий раствор с кислотностью 2—3 н. по HCl пропускают через колонку со скоростью 3—5 мл/мин. При этом на смоле сорбируются изотопы тория и, частично, изотопы радия. Изотопы урана, полония, протактиния проходят в фильтрат. Одновременно происходит отделение основной массы макрокомпонентов. Для очистки от радия, железа и некоторых других катионов смолу промывают 200 мл 2 н. HCl с той же скоростью.

Десорбцию изотопов тория проводят с помощью раствора карбоната аммония, который образует с торием отрицательно заряженный карбонатный комплекс. Для этого через смолу пропускают 100 мл 7—10% раствора карбоната аммония. Первую порцию приливают очень осторожно, так как происходит бурное разложение карбоната в соляной кислоте, оставшейся на смоле. Скорость десорбции 2—3 мл/мин.

Для определения химического выхода раствор карбоната аммония, содержащий изотопы тория, заливают в измерительный стакан с двойными стенками и измеряют его β-активность.

Затем этот раствор количественно переливают в 300-мл стакан и для разрушения карбонатного комплекса подкисляют соляной кислотой (1 : 1) приблизительно до 0.5—1 н. по HCl. *Осторожно, при перемешивании, кипятят на песчаной бане* 15—20 мин, охлаждают и проводят выделение изотопов тория на люминофоре. Для этого раствор нейтрализуют аммиаком до pH 7—8, добавляют 300 мг ZnS(Ag) и перемешивают с помощью механической или магнитной

мешалки 30—40 мин. После этого осадок люминофора отфильтровывают под вакуумом через пористый стеклянный фильтр № 3 или № 4, промывают водой и количественно переносят в кювету с плоским прозрачным дном в виде суспензии в спирте. Осадок равномерно распределяют по дну кюветы, высушивают в сушильном шкафу при температуре ~100 °С и измеряют на α-установке.

Измерение активности. 1. Измерение β-активности растворов проводят на радиометрической установке ПП-8 со счетчиком СТС-6, который устанавливают вертикально в свинцовом домике типа ДС. Для измерения раствор заливают в стакан из оргстекла с двойными стенками и крышкой. Стакан надевают на счетчик.

Для определения выхода изотопов тория β-активность карбонатного раствора, полученного в результате десорбции тория со смолы КУ-2, сравнивают с β-активностью раствора ^{234}Th, прибавленного к анализируемому раствору перед началом определения. Условия измерения β-активности растворов должны быть одинаковыми (объем раствора и его состав, геометрические размеры стакана и толщина его внутренней стенки).

Выход изотопов тория (ρ) рассчитывают по формуле

$$\rho = \frac{N_2}{N_1},$$

где N_2 — скорость счета раствора после десорбции, имп./мин; N_1 — скорость счета исходного раствора ^{234}Th, имп./мин.

2. Измерение α-активности высушенного осадка с сорбированным на нем торием проводят на установке ПП-8 со сцинтилляционной приставкой. Измерительную кювету с плоским прозрачным дном устанавливают на фотокатод фотоумножителя или на световод. Сверху пробу закрывают светонепроницаемым колпаком.

Концентрацию тория в пробе рассчитывают по формуле

$$A = \frac{N10^3}{2{,}22 \cdot 10^{12} \eta P \rho} \text{ Ки/кг},$$

где N — скорость счета пробы за вычетом фона, имп./мин; P — масса анализируемой пробы, г; η — эффективность регистрации α-частиц тория установкой; ρ — выход изотопов тория, доли.

Определение эффективности установки. В качестве эталона для определения эффективности регистрации α-частиц тория измерительной установкой используют равновесную урановую руду с точно определенным содержанием урана или радия.

В равновесной руде содержание ^{230}Th (в Ки) равно содержанию урана или радия.

Активность ^{230}Th рассчитывают в расп./мин.

Из взятой навески руды выделяют изотопы тория по методике, описанной на с. 187, и измеряют их активность на установке.

Эффективность регистрации α-частиц тория (η) определяют по формуле

$$\eta = \frac{N}{A},$$

где N — скорость счета выделенного ^{230}Th, имп./мин; A — рассчитанная активность ^{230}Th в навеске, взятой на анализ, расп./мин.

Перед проведением калибровки радиометрической установки подбирают рабочее напряжение фотоумножителя таким образом, чтобы фон установки не превышал 0,5—0,8 имп./мин. При правильно выбранном режиме работы фотоумножителя эффективность регистрации α-частиц тория находится в пределах 0,7—0,8.

4.3.20. Определение тория-228

4.3.20.1. ЭМАНАЦИОННЫЙ МЕТОД

Принцип метода. Он основан на измерении радиоактивности торона ($T_{1/2} = 54{,}5$ с), образующегося из ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3{,}6$ сут), который накапливается в препарате ^{228}Th.

Реактивы. Применяются те же, что указаны на с. 183.

Ход анализа. Раствор лантана (см. с. 183), на котором выделен из проб торий, переливают в барботер и оставляют на 1 мес. Затем коротким резиновым шлангом соединяют барботер с ионизационной камерой (СГ-1М, РАЛ-1,2), в свою очередь подключенной к электрометру (радиометру).

Через ионизационную камеру пропускают профильтрованный воздух со скоростью, при которой отградуирована установка, и измеряют ионизационный ток (скорость счета).

Определяют химический выход тория, предполагая, что он равен выходу лантана. Для этого после измерения актив-

ности ^{228}Th переливают раствор из барботера в химический стакан, нагревают до температуры 70 °С и осаждают аммиаком гидроокись лантана. Высушивают осадок, прокаливают до постоянной массы и взвешивают для определения химического выхода лантана.

Для эталонирования измерительных установок используют равновесный препарат тория (ториевая руда), в котором активность ^{232}Th равна активности ^{228}Th. Помещают в барботер раствор 1 г тория и измеряют ионизационный ток (скорость счета) при оптимальной скорости тока воздуха. Коэффициент перехода от имп./мин (дел./мин) к расп./мин рассчитывают из уравнения

$$K = \frac{\text{активность } ^{228}Th \text{ в барботере}}{\text{скорость счета препарата (при оптимальной скорости воздуха)}}.$$

4.3.20.2. ПО РАДИЮ-224

Принцип метода. Он основан на определении ^{228}Th по радиоактивности ^{224}Ra, выделенного из равновесного препарата на сульфате бария.

Реактивы. 1. Барий азотнокислый, 20 мг Ba/мл.

2. Серная кислота, 5% раствор.

Остальные реактивы приведены на с. 180.

Ход анализа. Раствор, использованный для колориметрического определения тория, перелить в 100-мл химический стакан. Туда же прилить раствор соли бария (100 мг на $BaSO_4$) и оставить на 1 мес.

Раствор прокипятить, охладить до температуры 70 °С и аммиаком без CO_2 осадить гидроокись лантана (тория). Осадок сохранить для повторного определения ^{228}Th, если оно потребуется.

Фильтрат подкислить соляной кислотой (до pH 1—2), нагреть до кипения и осадить сульфат бария (^{224}Ra), приливая по каплям 5% горячий раствор серной кислоты.

Осадок отфильтровать через бумажный фильтр «синяя лента», промыть водой, высушить и прокалить при температуре 900 °С до постоянной массы в течение 1 ч. Пересыпать осадок на подложку, измерить скорость счета и рассчитать концентрацию, умножив скорость счета на коэффициент перехода, установленный с помощью соответствующего эталона.

4.3.21. Определение урана

Уран — химический элемент, группы актинидов, периодической системы элементов. Среднее содержание его в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-4}$ масс.%. Наиболее устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворах соединения четырех- и шестивалентного урана.

В нейтральных и кислых растворах шестивалентный уран существует в виде уранила (UO_2^{2+}). К хорошо растворимым солям уранила относятся, $UO_2(NO_3)_2$; UO_2SO_4; UO_2Cl_2; $UO_2(CH_3COO)_2$. Малорастворимыми являются $UO_2C_2O_4$; UO_2HPO_4; $UO_2P_2O_4$; $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$. Для иона уранила характерна склонность к образованию комплексных соединений. При действии щелочей на растворы солей уранила выделяются труднорастворимые желтые осадки диуранатов $Me_2U_2O_7$.

Важнейшие количественные методы определения урана — колориметрические, весовые, объемные, полярографические. Люминесцентный метод дает возможность определить до 10^{-11} г урана.

Природный уран состоит из трех изотопов:

^{238}U (99,28%, $T_1/_2 = 4{,}5 \cdot 10^9$ лет);

^{235}U (0,714%, $T_1/_2 = 7{,}13 \cdot 10^8$ лет);

^{234}U (0,0058%, $T_1/_2 = 2{,}48 \cdot 10^5$ лет).

Из них ^{238}U — родоначальник радиоактивного семейства $4n+2$; ^{235}U — родоначальник семейства $4n+3$; ^{234}U входит в семейство ^{238}U.

4.3.21.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ УРАНА В ПОЧВЕ

Принцип фотометрического метода. Он заключается в экстракции урана ТБФ из раствора нитрата аммония и трилона Б и реэкстракции раствором арсеназо III. Реэкстракт разбавляют концентрированной азотной кислотой, обработанной мочевиной, и измеряют на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром.

Чувствительность метода 10^{-6} г/проба, погрешность $\pm 20\%$.

Реактивы. 1. Азотная кислота концентрированная.

2. Соляная кислота концентрированная.

3. Плавиковая кислота.

4. Натрий углекислый кристаллический.

5. Калий углекислый кристаллический.

6. Аммоний азотнокислый.
7. Аммиак концентрированный
8. Раствор ТБФ в толуоле, 20%.
9. Раствор арсеназо III, 0,25%.
10. Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б).
11. Ацетат натрия кристаллический
12. Нитрат уранила, 10 мкг U/мл.

Приготовление реактивов. 1. Раствор ТБФ в толуоле, 20% по объему. Смешивают 200 мл ТБФ с 800 мл толуола. Полученный раствор промывают два раза, используют 5% раствор Na_2CO_3 и воду по 300—400 мл.

2. Промывной раствор. Растворяют 650 г нитрата аммония и 5 г трилона Б в 400 мл воды, устанавливают pH ~2,0, разбавляют водой до 1000 мл и фильтруют.

3. Раствор арсеназо III, 0,25%. Растворяют 2,5 г препарата арсеназо III и 5 г ацетата натрия в 750—800 мл воды. Полученный раствор разбавляют водой до 1000 мл и фильтруют через бумажный фильтр. Сохраняют в склянке из темного стекла.

4. Стандартный раствор нитрата уранила. Этот раствор, содержащий 10 мкг U/мл готовят растворением 211 мг $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) в воде с добавлением одной капли концентрированной HNO_3 и разбавлением до 100 мл. Затем в мерную 1-л колбу вносят 10 мл полученного раствора, добавляют 2—3 капли концентрированной HNO_3, дополняют водой до метки и перемешивают..

5. Концентрированная азотная кислота, обработанная мочевиной. К 1 л концентрированной HNO_3 прибавляют 10 г мочевины, хорошо перемешивают и оставляют до следующего дня, после чего отфильтровывают избыток нерастворившейся мочевины через стеклянную воронку с пористым дном и отбрасывают...

Ход анализа. Берут 0,1—1,0 г тонкоизмельченного материала, содержащего 1—15 мкг урана, и прокаливают 1 ч в муфельной печи при температуре 650—750 °С или на газовой горелке.

При определении урана в песчаных почвах и силикатных породах прокаленную навеску разлагают в платиновой чашке нагреванием со смесью HF и HNO_3, которые затем выпаривают досуха. Обработку остатка смесью кислот повторяют еще два раза. Затем сухой остаток трижды выпаривают с концентрированной HNO_3, после чего в чашку вносят 12 мл

HNO_3 (1 : 4) и нагревают на водяной бане. Нерастворившийся остаток отфильтровывают, озоляют вместе с фильтром, золу сплавляют с 5—10-кратным количеством $KNaCO_3$ (или смесью равных количеств K_2CO_3 и Na_2CO_3). Плав выщелачивают 5 мл HNO_3 (1 : 4), полученный раствор фильтруют и присоединяют к основному. Фильтр промывают 3 мл HNO_3 (1 : 50). Общий объем полученного раствора должен составлять 20 мл.

К раствору прибавляют 25 г NH_4NO_3 и 0,25 г трилона Б. После их растворения вводят концентрированный аммиак до pH 1,0 (по универсальной индикаторной бумаге) и экстрагируют уран 25 мл 20% раствора ТБФ в толуоле (бензоле), встряхивая 3 мин.

После разделения фаз нижний (водный) слой отбрасывают, а оставшуюся органическую фазу встряхивают с промывным раствором (четыре раза по 7,5—8,0 мл).

К промытому экстракту прибавляют 1,5 мл воды, 0,6 мл 0,25% раствора арсеназо III, три капли концентрированного NH_4OH и встряхивают 3 мин. После разделения фаз водную сливают в пробирку или цилиндр с притертой пробкой. К оставшейся органической фазе прибавляют 0,4 мл воды и вновь встряхивают 3 мин. По разделении фаз водный слой присоединяют к ранее полученному и вводят 2,5 мл концентрированной HNO_3, обработанной мочевиной (отмечая момент ее добавления). Жидкость хорошо перемешивают и фильтруют через *бумажный фильтр «белая лента» непосредственно* в кювету (толщина слоя 10 мм) фотоэлектроколориметра ФЭК-Н-57. Точно через 5 мин после добавления HNO_3 измеряют оптическую плотность раствора с красным светофильтром.

Для повышения чувствительности метода в левый световой поток помещают кювету с раствором сравнения (водой), а в правый — кювету с испытуемым раствором и производят компенсацию световых потоков вращением круговых клиньев. Затем кюветы меняют местами: в левый световой поток ставят кювету с испытуемым раствором, а в правый — с водой. После перемещения левый световой поток уменьшится, а правый возрастет на одну и ту же величину, равную оптической плотности испытуемого раствора. Таким образом, получается удвоенная оптическая плотность испытуемого раствора, что дает возможность вдвое повысить чувствительность определения. Отсчет оптической плотности производят по левому барабану.

Содержание урана во взятой навеске анализируемого материала находят по градуировочному графику.

Построение градуировочного графика. К определенному количеству стандартного раствора нитрата уранила, содержащему 0; 1,0; 2,0; 3,5; 5,0; 6,5; 8,0; 10,0; 12,0 и 15,0 мкг U, добавляют воду до общего объема 20 мл и 30 г NH_4NO_3; после растворения соли устанавливают pH 1,0 и далее поступают, как описано выше. По полученным данным строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность — содержание урана в растворе».

Если используют вновь приготовленный раствор арсеназо III, то график следует строить заново с применением этого раствора. Колебание температуры в пределах 17—27 °С заметно не влияет на оптическую плотность.

Описанная методика позволяет определять уран в почвах, горных породах и минералах при содержании от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1{,}5 \cdot 10^{2}$%. Для определения меньших количеств урана навеску анализируемого материала увеличивают до 2—5 г, соответственно увеличивая объем получаемых растворов до 40—100 мл, количество NH_4NO_3 до 50—125 г и трилона Б до 0,5—1,25 г, но применяя тот же объем раствора ТБФ (25 мл) для экстракции. Далее анализ заканчивают как описано на с. 194.

Концентрацию урана в пробе рассчитывают по формуле

$$C = \frac{A\,1000}{P}\ \text{мкг/кг},$$

где A — содержание урана во взятой навеске, найденное по градуировочному графику, мкг; P — масса взятой на анализ почвы, г.

4.3.21.2. В ПОЧВЕ И ДРУГИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРОБАХ

Принцип метода. Пробу разлагают плавиковой кислотой, экстрагируют уран этилацетатом и после реэкстракции определяют его колориметрически в виде комплекса с арсеназо III.

Чувствительность метода 3 мкг/проба; погрешность ±10%.

Реактивы. 1. Азотная кислота концентрированная.

2. Соляная кислота концентрированная, 4 н.

3. Плавиковая кислота концентрированная.

4. Натрий фосфорнокислый двузамещенный.

5. Алюминий азотнокислый девятиводный (95 г соли растворить в 50 мл 0,5 н. HNO_3).

6. Уксусноэтиловый эфир (этилацетат).

7. Аммоний азотнокислый, 60% раствор.

8. Аскорбиновая кислота.

9. Цинк металлический гранулированный.

10. Арсеназо III, 0,05% раствор.

11. Уранил азотнокислый, стандартный раствор.

Ход анализа. Навеску тщательно растертой воздушно-сухой почвы (0,5—2,0 г) прокаливают в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 1 ч и переносят во фторопластовую или платиновую чашку. Пробу смачивают водой, разлагают смесью (5 мл плавиковой кислоты и 10 мл концентрированной азотной кислоты) при нагревании на песчаной бане до получения сухого остатка. Если заметен неразложившийся остаток, то операцию повторяют 2—3 раза. Затем приливают 10 мл концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают досуха.

К остатку в чашке прибавляют 0,25 г Na_2HPO_4 (маскирующий агент для предотвращения экстракции V, Mo, Zr, Th), приливают 10 мл раствора азотнокислого алюминия и перемешивают до растворения сухого остатка (раствор может быть слегка мутноватым) Полученный раствор переносят в сухую делительную воронку, приливают 20 мл этилацетата и энергично встряхивают в течение 1 мин. После разделения фаз нижний водный слой отбрасывают, а оставшуюся в делительной воронке органическую фазу промывают 2 мл раствора азотнокислого аммония, встряхивая 1 мин. Водный слой отбрасывают, экстракт переносят в 50-мл стакан, куда приливают 10 мл дистиллированной воды, содержимое выпаривают досуха. Остаток в стакане растворяют в 2—3 каплях концентрированной HCl и выпаривают досуха.

Сухой остаток растворяют в 10 мл 4 н. HCl, добавляют на кончике шпателя ~1 мг аскорбиновой кислоты, погружают 3—4 гранулы металлического цинка (предварительно обработанного 4 н. HCl). Через 10 мин раствор сливают в мерную 25-мл колбу, не перенося цинк. Стакан обмывают раствором 4 н. соляной кислоты и сливают в ту же колбу. Затем добавляют туда 2 мл 0,05% раствора арсеназо III и доводят объем до метки раствором 4 н. соляной кислоты.

Измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭК-57 или ФЭК-III с красным светофильтром. Раствором сравнения служит раствор арсеназо III в 4 н. соляной кислоте (2 мл разводят в 25-мл колбе).

Для построения градуировочной кривой в химические 50-мл стаканы приливают эталонный раствор урана с содержанием 1,0; 2,0; 5,0; 10; 15; 20 мкг, добавляют ~1 мг аскорбиновой кислоты, приливают 10 мл раствора 4 н. соляной кислоты и 3—4 гранулы металлического цинка, предварительно обработанного 4 н. HCl. Через 10 мин растворы сливают в мерные 25-мл колбы, не перенося цинк, обмывают стакан 4 н. соляной кислотой, добавляют по 2 мл 0,05% раствора арсеназо III и доводят объем до метки раствором 4 н. соляной кислоты. Фотометрируют как при анализе проб.

По полученным данным строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность — содержание урана в пробе».

Градуировочную кривую периодически проверяют. Если используют вновь приготовленный раствор арсеназо III, то градуировочный график строят заново.

Концентрацию урана рассчитывают по формуле

$$C = \frac{A}{P} \text{ мкг/г},$$

где A — содержание урана во взятой навеске, найденное по градуировочному графику, мкг; P — масса навески почвы, взятой на анализ, г.

4.3.21.3. В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Принцип фотометрического метода. Он основан на концентрировании урана из воды на гидроокиси железа с последующей экстракцией ТБФ и реэкстракции раствором арсеназо III с дальнейшим определением фотометрическим методом. Чувствительность метода 10^{-6} г/проба; погрешность ±20%.

Реактивы. 1. Железо азотнокислое $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. 40% раствор.

2. Безугольный аммиак.

Остальные реактивы указаны на с. 192.

Приготовление реактивов. Эта операция аналогична приведенной на с. 193.

Ход анализа. К пробе анализируемой воды объемом до 1 л прибавляют 3—5 мл концентрированной HNO_3, нагревают и кипятят 4—5 мин (для удаления CO_2). Затем прибавляют 1 мл 40% раствора $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, безугольный аммиак до отчетливого запаха и оставляют на 2 ч. Выделившийся осадок отделяют на воронке с фильтрующим дном (№ 4) и растворяют 4—5 мл концентрированной соляной кислоты.

Раствор помещают в выпарительную чашку. Фильтрующую воронку промывают 10—11 мл воды. Объединенный раствор выпаривают досуха, растворяют остаток в 15 мл HNO_3 (1 : 4). Раствор фильтруют через фильтр «белая лента», который промывают затем горячей HNO_3 (1 : 50).

Общий объем раствора должен составлять 20 мл.

Дальнейшее проведение анализа и расчет см. на с. 194—195.

4.3.21.4. В РАСТИТЕЛЬНОСТИ

Принцип люминесцентного метода. Он основан на измерении люминесценции урана в перлах NaF.

Проводят полное переведение пробы в раствор и избирательное экстрагирование урана диэтиловым эфиром. Для контроля химического выхода используют ^{237}U ($T_{1/2}$ = 2,3 сут) с высокой удельной активностью. Чувствительность метода 10^{-11} г/проба; погрешность ±25%.

Реактивы. 1. Азотная кислота концентрированная, 2 н.
2. Фтористый аммоний.
3. Азотнокислый аммоний.
4. Диэтиловый эфир.
5. Азотнокислый алюминий.
6. Натрий углекислый, 0,2%, раствор.
7. Фтористый натрий, 3,5% раствор.

Примечание. При определении урана в пробах, где его количество не превышает $1 \cdot 10^{-6}$ г, все реактивы должны быть очищены от урана. Азотнокислые алюминий и аммоний очищают экстракцией эфиром насыщенных растворов этих солей с последующей перекристаллизацией. Очистку фтористого аммония производят осаждением из его раствора гидроокиси алюминия безугольным аммиаком с последующей перекристаллизацией. Азотную кислоту очищают перегонкой. Углекислый натрий и фтористый натрий перекристаллизовывают.

Ход анализа. Полученную золу переносят с помощью разбавленной азотной кислоты в платиновую чашку, раствор выпаривают досуха и остаток смешивают с пятикратным количеством фтористого аммония. Смесь прокаливают при температуре 300—350 °С до прекращения выделения белых паров фтористого аммония. Операцию повторяют 4—5 раз до полного удаления из пробы кремния, улетающего в виде SiF_4. Сухой остаток обрабатывают 3—5 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор выпаривают досуха на водяной

бане, приливают несколько мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают опять досуха. Данную операцию повторяют еще раз.

Сухой остаток растворяют в 25—30 мл теплой 2 н. азотной кислоты и раствор переливают в стакан; платиновую чашку несколько раз тщательно промывают теплой 2 н. азотной кислотой. Общий расход кислоты при навеске золы в 0,5 г не превышает 25—30 мл. В этом количестве осадок, как правило, полностью растворяется.

Если осадок не растворяется или образуется мутный раствор, его снова переводят в платиновую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток смешивают с пятикратным количеством фтористого аммония и повторяют все операции переведения в раствор.

Раствор насыщают азотнокислым алюминием и уран экстрагируют диэтиловым эфиром. Экстракцию проводят следующим образом: к раствору пробы в 2 н. азотной кислоте небольшими порциями добавляют $Al(NO_3)_3$ (до насыщения). Для насыщения 5 мл раствора необходимо добавить 3 г $Al(NO_3)_3$ (но не в избытке). Насыщенный $Al(NO_3)_3$ раствор переливают в делительную воронку. Стакан ополаскивают равным объемом диэтилового эфира, который переливают в ту же воронку. Ее энергетично встряхивают в течение 1 мин и оставляют для разделения слоев. Затем водный слой сливают обратно в стакан, а эфирный — через верхнее отверстие воронки в другой стакан из термостойкого стекла.

Экстракцию урана из водного слоя свежими порциями эфира повторяют еще два раза. Эфирные фазы собирают в один стакан, приливают к ним несколько мл воды и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в небольшом количестве теплой 2 н. азотной кислоты (5—10 мл). полученный раствор насыщают азотнокислым аммонием.

Раствор переливают в делительную воронку и уран трижды экстрагируют равными объемами диэтилового эфира. Эфирные фракции собирают в небольшой (75 мл) термостойкий стакан. Порядок насыщения и экстракции точно такой же, как в случае с азотнокислым алюминием (для насыщения 5 мл 2 н. азотной кислоты необходимо добавить 8 г NH_4NO_3).

К эфирным фракциям приливают 3—5 мл воды и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 5 мл 0,2% раствора Na_2CO_3 при кипячении. Возможные случайные загрязнения (пыль)удаляют, стакан и фильтр промыва-

ют 15 мл горячего 0,2% раствора Na_2CO_3. Фильтрат и промывные воды собирают на часовом стекле. Добавляют 1,5 мл 3,5% раствора фтористого натрия, и раствор выпаривают досуха на водяной бане. При выпаривании следует остерегаться попадания в раствор пыли.

Сухой остаток на часовом стекле растирают стеклянным пестиком и из полученного порошка готовят таблетку, которую вносят в петельку диаметром 1,8—2,2 мм (из платиновой проволоки диаметром 0,3—0,4 мм). Петельку с таблеткой помещают в окислительное пламя спиртовки или горелки и прокаливают до получения полностью прозрачного плава, который охлаждают до комнатной температуры.

Полученный перл пригоден для измерений интенсивности люминесценции, если он имеет белый цвет и правильную чечевицеобразную форму.

Результаты измерения люминесценции перлов оценивают по градуировочной кривой или по люминесценции эталонных перлов. Условия приготовления эталонных перлов и перлов для градуировочной кривой должны быть совершенно одинаковыми с условиями приготовления перлов, исследуемых проб. Для снятия градуировочной кривой готовят три раствора с известными концентрациями азотнокислого уранила и NH_4NO_3 (табл. 6). Пипеткой отбирают объемы раствора, содержащие следующие количества урана (в г): $5 \cdot 10^{-6}$; $2 \cdot 10^{-6}$; $1 \cdot 10^{-6}$; $7 \cdot 10^{-7}$; $5 \cdot 10^{-7}$; $2 \cdot 10^{-7}$; $1 \cdot 10^{-7}$; $7 \cdot 10^{-8}$; $5 \cdot 10^{-8}$; $2 \cdot 10^{-8}$; $1 \cdot 10^{-8}$ и помещают их в ряд стаканов. Растворы выпаривают досуха на водяной бане. Остатки растворяют в 5 мл 0,2% Na_2CO_3 и далее готовят перлы, как описано выше. Интенсивность свечения перлов измеряют на люминесцентном фотометре. Зависимость интенсивности люминесценции перлов от количества урана наносят на график.

Таблица 6

Растворы для построения градуировочной кривой

№ раствора	Концентрация, г/мл	
	U	NH_4NO_3
1	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
2	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$
3	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Расчет содержания урана аналогичен описанному на с. 197.

4.3.22. Определение плутония-239

Плутоний — радиоактивный химический элемент, относящийся к группе актинидов. Химия плутония отличается большой сложностью, поскольку в растворах он проявляется несколькими степенями окисления (III, IV, V и VI), которым соответствуют следующие ионы: Pu^{3+}; Pu^{4+}, PuO_2^+ и PuO_2^{2+}. По свойствам Pu^{3+} близок к редкоземельным элементам. Нерастворимы его гидроокись, фторид, фосфат и оксалат. Микроколичества Pu^{3+} количественно соосаждаются с фторидом и оксалатом лантана, фосфатом и оксалатом висмута.

Наиболее устойчивое состояние плутония в водных растворах — четырехвалентное. Pu^{++} весьма склонен к комплексообразованию, в частности, с азотной, серной, соляной, уксусной и др. кислотами. В водных растворах он легко гидролизуется. Нерастворимы фторид, гидроокись, оксалат, йодат Pu^{4+}. Микроколичества Pu^{4+} хорошо (почти количественно) соосаждаются с гидроокисями, фторидом лантана, йодатами циркония, тория, церия, фосфатами циркония и висмута, оксалатами тория, урана-IV, висмута, лантана. Pu^{4+} и Pu^{6+} способны экстрагироваться из кислых растворов такими растворителями, как диэтиловый эфир, ТБФ, метилизобутилкетон и т. д. При выделении и очистке плутония широко используют различия в его химическом поведении при разных состояниях окисления. Поэтому обычно проводят ряд окислительно-восстановительных циклов, в ходе которых плутоний соосаждается с каким-либо носителем, после чего осаждение повторяется, но плутоний, переведенный в другое валентное состояние, уже не захватывается осадком. Очень часто используют экстракционные методы очистки.

Наиболее чувствительный метод определения плутония по его α-излучению — радиометрический.

^{239}Pu распадается с $T_1/_2 = 24\,360$ лет, испуская α-частицы с энергией 5,15 МэВ; имеет место спонтанное деление ($T_1/_2 = 5{,}5 \cdot 10^{15}$лет).

4.3.22.1. В ВОЗДУХЕ, РАСТИТЕЛЬНОСТИ И ВОДЕ

Принцип метода. Он основан на экстракции четырехвалентного плутония ТБФ из азотнокислого раствора с последующим соосаждением с фосфатом висмута. Полученный осадок смешивают с твердым сцинтиллятором и измеряют

активность ^{239}Pu на сцинтилляционной приставке к установке типа «Волна». Чувствительность метода $1 \cdot 10^{-13}$ Ки/проба.

Химический выход при определении ^{239}Pu в пробах воздуха составляет 80±15%, в пробах растительности и воды 75±15%.

Метод можно использовать для анализа проб, в которых одновременно с плутонием присутствуют в соизмеримых количествах (по активности) обогащенный уран и ^{241}Am.

Реактивы и их приготовление. *1. Азотная кислота концентрированная.*

2. Плавиковая кислота, 40%.

3. Натрий едкий, 0,2 н. титрованный раствор.

4. Формалин, 40% раствор.

5. Натрий азотистокислый кристаллический, 2 М раствор.

6. Гидроксиламин солянокислый, 0,2 М раствор.

7. Аммоний азотнокислый, 2% раствор.

8. Висмут азотнокислый. Растворить 8,3 г $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в 1 л 1 н. азотной кислоты.

9. Раствор однозамещенного фосфата натрия. К 46 г $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ прилить дистиллированную воду до объема 100 мл и перемешать до полного растворения кристаллов.

10. Светосостав ФС-4 (К-12, ФС-1).

11. Спирт этиловый, 80%.

12. ТБФ. 1. Очистка ТБФ. ТБФ квалификации «ч» встряхивают последовательно с равными объемами воды, 2% раствором углекислого натрия и два раза с дистиллированной водой, нагретой до температуры 60—70 °С.

2. Приготовление равновесного ТБФ. Очищенный ТБФ встряхивают два раза с равными объемами 7 н. HNO_3 в течение 5 мин.

Подготовка проб к анализу. Золу (3—5 г), полученную озолением проб растительности при температуре 400 °С, помещают в стеклянный стакан и обрабатывают концентрированной азотной кислотой при нагревании. Обработку повторяют 2—3 раза, остаток отбрасывают, а растворы объединяют.

Пробу воды от 1 до 10 л подкисляют азотной кислотой до слабокислой реакции, выпаривают до объема 50—100 мл и выпавший осадок отфильтровывают. Фильтр с осадком сжигают в муфеле при температуре 400 °С, золу переводят в раствор тем же способом, что и золу растительности. Полученный раствор присоединяют к фильтрату.

Растворение золы проб фильтров производят способом, описанным на с. 211.

Ход анализа. Из полученного раствора отбирают 0,5 мл и определяют кислотность титрованием 0,2 н. раствором щелочи. Кислотность доводят до 7 н. по HNO_3, добавляя азотную кислоту или разрушая ее избыток формалином следующим образом.

Раствор подогревают на плитке до температуры 70—80 °С добавляют к нему несколько кристаллов азотистокислого натрия и при перемешивании по каплям (осторожно!) формалин. Очередную порцию формалина добавляют после окончания реакции. В противном случае может произойти выброс раствора. Необходимое количество формалина рассчитывают, исходя из объема, кислотности исходного раствора и кислотности, которую требуется получить.

Для разрушения одного моля азотной кислоты необходимо 56,2 мл 40% раствора формалина.

Пример. Имеем 100 мл раствора 10 н. HNO_3. Требуется получить раствор 7 н. HNO_3. Следовательно, в 100 мл раствора необходимо разрушить 0,3 моля азотной кислоты.

Для разрушения этого количества кислоты необходимо следующее количество 40% раствора формалина

1 моль — 56,2 мл формалина,

0,3 моля — x,

x = 16,8 мл формалина.

После добавления формалина кислотность проверяют.

Раствор переносят в делительную воронку, приливают 5—7 мл свежеприготовленного 2 М раствора азотистокислого натрия (для стабилизации плутония в четырехвалентном состоянии), встряхивают и оставляют стоять до прекращения выделения бурых паров окислов азота. После этого приливают равный объем ТБФ встряхивают 15 мин и дают слоям разделиться. Водную фазу отбрасывают. Органическую промывают равным объемом 7 н. азотной кислоты, отбрасывая промывную жидкость.

Из органической фазы плутоний реэкстрагируют равным объемом 0,2 М раствора солянокислого гидроксиламина, для чего встряхивают воронку 15 мин. Извлечение повторяют еще четыре раза, собирая реэкстракты в один стакан.

Органическую фазу отбрасывают.

Объединенные реэкстракты упаривают до 30—40 мл и определяют кислотность полученного раствора. Если кислот-

ность окажется выше 1,2 н., то для ее понижения используют описанный выше метод.

К доведенному до требуемой кислотности (ниже 1,2 н.) раствору прибавляют при помешивании 1,5 мл нитрата висмута и 6 мл однозамещенного фосфата натрия, нагревают на плитке до коагуляции осадка и отделяют последний центрифугированием. Фосфат висмута промывают 2% раствором нитрата аммония до нейтральной реакции (по индикаторной бумаге), добавляют к нему 120±20 мг светосостава ФС-4 (или К-12, ФС-1) и переносят смесь с помощью этилового спирта в счетную кювету (рис. 10).

Высушивают смесь под инфракрасной лампой и посыпают сверху светосоставом (200—300 мг) так, чтобы покрыть ее полностью. Приготовленные для счета препараты выдерживают перед измерением в темноте 2—5 мин.

Измерение проводят на установке со сцинтилляционной приставкой, для чего наносят каплю вазелинового масла на фотокатод фотоумножителя и ставят на него счетную кювету. Фотоумножитель закрывают светонепроницаемым колпаком и дают светосоставу высветиться (для ФС-4 2—3 мин). Затем измеряют скорость счета препарата. Схема измерения активности препарата ^{239}Pu изображена на рис. 11.

Определение эффективности регистрации α-излучения ^{239}Pu описано в разделе 5.3.

Расчет концентрации ^{293}Pu в пробе производят по формуле

$$A = \frac{N}{2{,}22 \cdot 10^{12} \rho \eta P} \text{ Ки/кг (л)},$$

где N — скорость счета препарата за вычетом фона, имп./мин; η — эффективность счета, доли; P — масса (объем) пробы, кг (л); ρ — химический выход, доли.

4.3.22.2. В ПОЧВЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Принцип метода. Он основан на выделении четырехвалентного ^{239}Pu с помощью смолы Дауэкс 1×1. Измерение активности ^{239}Pu производят на сцинтилляционном α-счетчике. Чувствительность метода $1 \cdot 10^{-12}$ Ки/проба. Химический выход 75±20%.

Метод можно использовать для анализа проб, в которых одновременно с плутонием присутствует в соизмеримых по активности количествах обогащенный уран.

Реактивы. 1. Анионообменная смола Дауэкс 1×1 (50—100 меш).

2. Азотная кислота концентрированная, 7,4 н.
3. Соляная кислота, 0,4 н.
4. Формалин, 40% раствор.
5. Натрий азотистокислый, 2 М раствор.

Приготовление реактивов. Колонка и подготовка ее к работе. Колонка (рис. 12) сделана из стекла. Общая высота 170 мм, диаметр верхней части 30 мм, диаметр нижней части, заполненной смолой, 13 мм. Нижний конец колонки заполняют стеклянной ватой. Анионообменную смолу Дауэкс 1×1 (50—100 меш) предварительно выдерживают 2 ч в 7,4 н. азотной кислоте, затем с помощью пипетки загружают в колонку, следя за тем, чтобы в слое смолы не было пузырьков воздуха. Колонку заполняют смолой на $^3/_4$ ее объема, дают избытку кислоты стечь и промывают смолу 2—3 мл 7,4 н. азотной кислотой. После этого колонка готова к работе.

Подготовка проб к анализу. Пробы почвы или донных отложений озоляют и 0,5—1 г золы переводят в раствор, как это описано на с. 92.

Ход анализа. В полученных растворах определяют кислотность титрованием 0,5 мл раствора пробы 0,2 н. раствором щелочи. После этого доводят до 7,4 н. по азотной кислоте. В раствор добавляют 2—3 мл свежеприготовленного 2 М раствора азотистокислого натрия, перемешивают и оставляют стоять до прекращения выделения бурых паров окислов азота. Затем полученный раствор переносят в колонку. Скорость протекания через колонку не должна превышать 15 капель в минуту, так как в противном случае возможен проскок плутония. Далее колонку промывают 7,4 н. азотной кислотой до полного отсутствия солей в элюате, для чего последнюю порцию элюата откапывают на стеклянную подложку и высушивают под лампой. При наличии большого сухого остатка продолжают промывку.

Затем промывают колонку 0,4 н. соляной кислотой (50 мл), собирают элюат в стеклянный стакан, выпаривают до 5—10 мл на водяной бане, переносят на стеклянную подложку и высушивать под лампой. Активность препарата измеряют на сцинтилляционном счетчике.

Расчет концентрации ^{239}Pu в пробе проводят по формуле

$$A = \frac{(N_{пр} - N_ф) P_2}{2{,}22 \cdot 10^{12} P_1 P \rho \eta} \text{ Ки/кг},$$

где $N_{пр}$ — скорость счета препарата с фоном, имп./мин; $N_ф$ — фон установки, имп./мин; η — эффективность счета,

доли; ρ — химический выход; P — масса суховоздушной пробы, кг; P_1 — масса озоленной почвы, взятой на анализ, г; P_2 — масса озоленной почвы, г.

Примечание. После окончания анализа колонка может быть регенерирована. Для этого необходимо промыть ее 5—10 мл 7,4 н. азотной кислоты, после чего она снова готова к работе.

4.3.22.3. В ЛЕГОЧНОЙ ТКАНИ

Принцип метода. Он включает в себя операции растворения легочной ткани (или ее золы) в азотной кислоте и перекиси водорода, разрушения избытка кислоты формалином, экстракции четырехвалентного плутония раствором МИОМФК в толуоле, реэкстракции оксалатом аммония и соосаждения плутония с фосфатом висмута.

Определение ^{239}Pu проводят по его α-активности смешением осадка фосфата висмута со сцинтиллятором и счета, полученного образца на установке типа «Волна». Чувствительность метода составляет около $1 \cdot 10^{-13}$ Ки/проба.

Реактивы и их приготовление. 1. Азотная кислота концентрированная.

2. Перекись водорода, 30%.

3. Формалин, 40%.

4. Раствор МИОМФК в толуоле, 1,0%.

5. Перманганат калия кристаллический.

6. Раствор оксалата аммония, 0,2 н.

7. Раствор однозамещенного фосфата натрия (46 г NaH_2PO_4 растворяют в 100 мл дистиллированной воды).

8. Раствор азотнокислого висмута (8,3 г на 1 л 1 н. HNO_3).

9. Раствор нитрата аммония, 2%.

10. Спирт этиловый, 80%.

11. Сцинтиллятор К-12 (ФС-4, ФС-1).

Подготовка к анализу. Предложено два метода перевода легочной ткани в раствор. Использовать в работе можно любой из них.

Метод 1. Нарезать легочную ткань (1 кг или менее) небольшими кусками, поместить в 2-л стакан, залить концентрированной азотной кислотой и нагревать на плитке до возможно более полного растворения. Во время нагревания периодически добавлять перекись водорода, пока раствор не просветлеет.

Если растворить легочную ткань таким путем не удается, отфильтровать нерастворившуюся часть на воронке Бюхнера и дожечь ее в муфельной печи при температуре 600 °С. Золу растворить в «царской водке» и полученный раствор присоединить к первоначальному.

В случае присутствия в золе большого количества силикатов необходима дополнительная обработка смесью $HF+HNO_3$ (1 : 1).

Залить золу смесью кислот и затем выпарить на бане досуха. Остаток растворить в концентрированной азотной кислоте и присоединить к первоначальному раствору.

Метод 2. Нарезать легочную ткань небольшими кусками, подсушить под инфракрасной лампой и сжечь в муфеле при температуре 600 °С. В случае неполного сгорания золу обработать концентрированной азотной кислотой (3 части) и 30% перекисью водорода (1 часть). Пробу перемешать, выпарить на плитке и дожечь в печи при температуре 600 °С.

Золу перенести в стакан, залить концентрированной азотной кислотой и нагревать на плитке до возможно более полного растворения.

Раствор отделить от осадка. Осадок прокипятить с «царской водкой» до полного растворения. Поолученный раствор присоединить к первоначальному.

В отношении силикатов поступать так же, как описано выше.

Ход анализа. Оттитровать полученный раствор 0,2 н. щелочью для установления его кислотности. На титрование отобрать 0,2 мл раствора. Рассчитать количество формалина, необходимое для создания кислотности 4 н. по HNO_3, аналогично расчету на с. 203.

Основной раствор подогреть на плитке до температуры 70—80 °С, добавить к нему несколько кристалликов нитрита натрия и при перемешивании по каплям (очень осторожно!) прилить формалин. Следует дождаться окончания реакции, прежде чем добавить очередную порцию формалина. В противном случае может произойти выброс раствора.

Полученный раствор вновь оттитровать 0,2 н. щелочью (на титрование отобрать 0,2 мл раствора). Его нормальность по кислоте должна составлять около 4.

Перенести раствор в делительную воронку соответствующей емкости. Добавить к нему 1% раствор МИОМФК в толуоле до сооотношения объемов водной и органической фаз,

равного 2 : 1. Встряхивать воронку в течение 10 мин. Дать слоям разделиться; водную фазу отбросить.

К органической фазе прилить равный объем 0,2 М раствора оксалата аммония. Встряхивать воронку в течение 15 мин. Дать слоям разделиться; органическую фазу отбросить.

Реэкстракт перенести в стакан, подкислить концентрированной азотной кислотой (5—6 мл HNO_3 на 100 мл реэкстракта). Добавлять в раствор кристаллический перманганат калия (осторожно!) при перемешивании, до слабо-розового окрашивания. Необходимо следить за тем, чтобы раствор был кислым, и не допускать выпадения бурого осадка двуокиси марганца.

Упарить раствор до 20 мл и оттитровать 0,2 н. щелочью. Довести концентрацию раствора по азотной кислоте до 1—1,3 н.

К полученному раствору при помешивании прибавить 1,5 мл раствора нитрата висмута и 6 мл насыщенного раствора однозамещенного фосфата натрия. Нагреть на плитке до коагуляции осадка; осадок отделить центрифугированием и промыть 2% раствором нитрата аммония.

Добавить к осадку в центрифужную пробирку 120±20 мг светосостава К-12 (или ФС-4, ФС-1) и перенести смесь при помощи спирта в счетную кювету (см. рис. 10).

Измерение активности выделенного препарата и расчет концентрации ^{239}Pu см. ниже на с. 210.

4.3.22.4. В КОСТНОЙ ТКАНИ

Настоящим методом определяют ^{239}Pu в костной ткани на уровне концентраций, обусловленных глобальными выпадениями и выше. Чувствительность метода $1 \cdot 10^{-13}$ Ки/проба. Так как степень загрязнения костной ткани плутонием в большинстве случаев низка, точность определения зависит, главным образом, от точности измерения радиоактивности. Химический выход плутония составляет 80±5%.

Метод можно использовать для анализа костной ткани, в которой одновременно присутствуют обогащенный уран и ^{241}Am. Однако при этом необходимо учитывать, что в выделенные препараты ^{239}Pu попадает до 5% ^{241}Am и около 1% обогащенного урана.

Принцип метода. Он основан на соосаждении ^{239}Pu с фосфатом висмута (для отделения от кальция и фосфата-иона), экстракции ТБФ из раствора 7 н. по азотной кислоте и по-

вторном соосаждении с фосфатом висмута для измерения его α-активности в слое твердого сцинтиллятора на установке типа «Волна».

Реактивы. Применяют те же, которые указаны на с. 202.

Ход анализа. Тщательно растереть в ступке 150 г золы костной ткани, перенести в стакан и растворить в концентрированной азотной кислоте. Кислоту добавить из расчета 1,3 мл на 1 г золы и затем еще 10—12 мл — для создания необходимой кислотности (1 н.). Довести объем дистиллированной водой до 500 мл и нагревать до полного растворения золы. При этом стакан необходимо накрыть часовым стеклом и следить, чтобы объем раствора не изменялся. По мере испарения в пробу следует добавлять воду.

Полученный раствор оттитровать 0,2 н. раствором щелочи. На титрование отобрать 0,5 мл раствора. Нормальность полученного раствора не должна превышать 1. Если она окажется выше указанной, необходимо разрушить избыток азотной кислоты формалином (см. с. 203). Затем полученный раствор вновь оттировать 0,2 н. раствором щелочи, чтобы убедиться, что его нормальность близка к единице.

К раствору прибавить при помешивании 25 мл азотнокислого висмута и 15 мл однозамещенного фосфата натрия. Нагреть раствор до коагуляции осадка и отделить последний центрифугированием.

Осадок растворить в минимальном количестве концентрированной азотной кислоты, разбавить раствор до 7 н. по азотной кислоте. Проверить кислотность полученного раствора. Перенести его в делительную воронку, добавить 5—7 мл свежеприготовленного 2 М раствора азотистокислого натрия для стабилизации плутония в четырехвалентном состоянии, встряхнуть, дождаться прекращения выделения бурых паров окислов азота. Прилить равный объем ТБФ. Встряхивать воронку в течение 15 мин, дать слоям разделиться; водную фазу отбросить.

Органическую фазу промыть равным объемом 7 н. азотной кислоты; промывную жидкость отбросить. Реэкстрагировать плутоний, приливая равный объем 0.2 М раствора солянокислого гидроксиламина и встряхивая воронку в течение 15 мин. Эту операцию повторить еще трижды, собирая реэкстракты в один стакан. Органическую фазу отбросить.

Объединенные водные растворы упарить до 30—40 мл и определить кислотность полученного раствора. Если после

упаривания кислотность окажется выше 1 н., то для ее понижения следует использовать формалин.

К полученному раствору прибавить при помешивании 1,5 мл нитрата висмута и 6 мл однозамещенного фосфата натрия. Нагреть раствор на плитке до коагуляции осадка и отделить последний центрифугированием. Промыть осадок двухпроцентным раствором нитрата аммония и снова отделить центрифугированием.

Добавить в центрифужную пробирку 120±20 мг светосостава ФС-4 (или К-12, ФС-1) и перенести смесь с помощью этилового спирта в счетную кювету.

Высушить смесь под инфракрасной лампой и посыпать сверху светосоставом (200—300 мг) так, чтобы покрыть ее полностью*.

Нанести каплю вазелинового масла на фотокатод фотоумножителя и поставить на него счетную кювету. Закрыть фотоумножитель светонепроницаемым колпаком. Подождать, когда светосостав высветится (для ФС-4 2—3 мин). Затем измерить скорость счета препарата.

Рассчитать концентрацию ^{239}Pu по формуле

$$A = \frac{(N_{пр} - N_{ф})\,P_2}{0{,}8 \cdot 2{,}22 \cdot 10^{12} \eta P_1 P}\ \text{Ки/кг сырой массы},$$

где $N_{пр}$ — скорость счета препарата вместе с фоном, имп./мин; $N_{ф}$ — фон установки, имп./мин; η — эффективность счета, доли; P — масса сырой кости, кг; P_1 — масса золы, взятой на анализ, г; P_2 — масса золы, г.

4.4. Методы систематического анализа

4.4.1. Определение радиоактивных изотопов церия, стронция, цезия и циркония в пробах снега, выпадений и атмосферного воздуха

Подготовка проб к радиохимическому анализу. Пробам снега дают растаять, фильтруют, выпаривают до минимального объема. Фильтр с осадком помещают во взвешенный тигель, куда переносят с помощью фильтровальной бумаги и фильтрат. Озоляют в муфельной печи при температуре 400—450 °С.

* Счетные кюветы со смесью, посыпанной светосоставом, держать перед измерением в темноте.

Пробы выпадений готовят так же.

Фильтры ФПП-15 с аэрозолями озоляют в муфеле во взвешенном тигле при температуре 400—450 °С.

Золу фильтровых и седиментационных проб собирают в отдельные стаканы, тщательно перемешивают и γ-спектрометрируют для идентификации и определения концентраций γ-излучателей. Затем золу или часть ее (в зависимости от активности), помещают в фарфоровые чашки, куда добавляют носители тех изотопов, которые предполагают определить. Обычно прибавляют по 50 мг каждого носителя. Золу с добавленными носителями обрабатывают соляной кислотой 1 : 1 и выпаривают на водяной бане почти досуха (операцию повторяют два раза), затем 2—3 раза концентрированной соляной кислотой и также выпаривают досуха, после чего чашки помещают в сушильный шкаф при температуре 105—110 °С на 2 ч для переведения кремния в труднорастворимую форму — SiO_2.

Подсушенную золу переносят в химический стакан из термостойкого стекла. Для этого обрабатывают последовательно четыре раза 3—5-кратным количеством 6 н. азотной кислоты и два раза дистиллированной водой при кипячении с периодическим перемешиванием. После каждого нагревания на плитке и отстаивания жидкость отделяют от осадка декантацией и центрифугированием. Все собранные растворы упаривают до 100—250 мл, после чего центрифугируют и радиоактивные изотопы циркония и ниобия. При отсутствии таком способе обработки золы большинство радионуклидов почти количественно переходит в раствор. В осадке остаются радиоактивные изотопх циркония и ниобия. При отсутствии γ-спектрометра, с помощью которого можно определить радиоактивные изотопы циркония и ниобия непосредственно в золе, обработку следует проводить следующим образом. Золу переносят в платиновую чашку, добавляют соответствующие носители, смачивают дистиллированной водой и обрабатывают смесью (1 : 1) плавиковой и азотной кислот. Выпаривают досуха. Операцию повторяют три раза, после чего обрабатывают 3—5 раз концентрированной азотной кислотой с выпариванием на водяной бане. Затем остаток растворяют в 6 н. азотной кислоте, переносят в термостойкий стакан и в дальнейшем обрабатывают, как указано выше.

Радиохимический анализ проб. При анализе проб снега, выпариваний, характеризующихся сравнительно малой удельной активностью и значительным содержанием макро-

примесей (Si, Fe и др.) приходится применять систематический ход анализа, предполагающий выделение радионуклидов из одной пробы. Ниже дана одна из возможных кратких схем систематического хода анализа.

Раствор, приготовленный для анализа (раствор I) доводят до кипения и к нему добавляют избыток аммиака, не содержащего CO_2. Осадок гидроокисей 2—3 раза переосаждают для отделения сорбированных элементов второй аналитической группы. В осадке гидроокисей определяют ^{141}Ce, ^{144}Ce, ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{55}Fe. Из фильтрата (раствор II) насыщенным раствором углекислого аммиака осаждают карбонаты II группы (Ba, Sr, Ca). В осадке карбонатов определяют ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{140}Ba. Из фильтрата (раствор III), оставшегося после осаждения карбонатов щелочноземельных элементов, выделяют цезий в виде ферроцианида цезия-никеля.

4.4.1.1. ЦЕРИЙ-141 и ЦЕРИЙ-144

Принцип метода. Он основан на выделении радиоактивного церия с носителем из смеси изотопов редкоземельных элементов в виде йодата после предварительного окисления трехвалентного церия до четырехвалентного.

Реактивы. 1. Аммиак, не содержащий CO_2.

2. Кислота щавелевая, насыщенный раствор, 1%.
3. Бромат калия кристаллический.
4. Пергидроль, 30% раствор.
5. Йодат калия, 10% раствор в азотной кислоте (1 : 2).
6. Йодат калия, 0,5% раствор в азотной кислоте (1 : 2).
7. Кислота соляная, 10% раствор.
8. Калий йодистый, 5% раствор (свежеприготовленный).
9. Гидросульфит, 0,05 н. раствор.
10. Крахмал растворитый, 0,5% раствор (свежеприготовленный).
11. Спирт этиловый, 96%.
12. Эфир диэтиловый.
13. Индикатор бромкрезолпурпур.

Ход анализа. Раствор I доводят до кипения на плитке, и осаждают гидроокиси редких земель прибавлением при перемешивании концентрированного, свободного от углекислоты, аммиака до слабого запаха (или по индикатору бромкрезолпурпур до синего окрашивания). После выпадения гидроокисей раствор с осадком нагревают на водяной бане около 30 мин для коагуляции осадка и проверяют полноту осажде-

ния. Кипячение раствора после выпадения осадка нежелательно, так как потеря аммиака ведет к переходу редкоземельных элементов в раствор. Осадок гидроокисей центрифугируют, промывают 3—4 раза дистиллированной водой с несколькими каплями аммиака; после растворения в кислоте его 2—3 раза переосаждают. Жидкость после центрифугирования и промывные воды сливают в стакан (раствор II, в котором будут определять Sr и Cs). Окончательно промытый осадок гидроокисей растворяют в минимальном количестве 10% соляной кислоты, нагревают до температуры 70—80 °С, и осаждают редкоземельные элементы прибавлением трехкратного количества насыщенной щавелевой кислоты. Проверяют полноту осаждения. Вносимый избыток щавелевой кислоты зависит от содержания в растворе трехвалентного железа, которое препятствует осаждению оксалатов. После осаждения раствор оставляют в теплом месте на 2—3 ч (или на ночь) для полного выделения оксалатов. В этих условиях происходит отделение редкоземельных элементов от циркония и ниобия. Осадок оксалатов отделяют от жидкости центрифугированием и промывают 3—4 раза 1% щавелевой кислотой. Жидкость и промывные воды оставляют для определения циркония и ниобия. Осадок оксалатов редких земель растворяют в мерной пробирке в нескольких мл концентрированной азотной кислоты. Из полученного раствора берут небольшую часть (0,1—0,2 мл) для определения химического выхода носителя церия, а в оставшейся части определяют активность церия. Для этого переносят раствор из пробирки в стакан, добавляют 100—200 мг кристаллического бромата калия при перемешивании до полного растворения и появления желтого окрашивания. Иодат церия осаждают медленным приливанием 30 мл 10% раствора йодата калия в азотной кислоте (1 : 2) при непрерывном перемешивании и охлаждении в ледяной воде. (Для полного связывания находящегося в растворе церия требуется 15-кратный избыток йодата калия). Выпавший осадок оставляют на 30 мин в ледяной воде, затем отделяют от жидкости центрифугированием и промывают 0,5% раствором йодата калия в разбавленной (1 : 2) азотной кислоте 2—3 раза. Промытый осадок растворяют, для чего в пробирку с осадком прибавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты, 1—2 капли концентрированной соляной кислоты и несколько капель 30% перекиси водорода. Затем пробирки помещают в стакан с горячей водой для полного разложения перекиси

водорода. Весь раствор наносят на счетные мишени, высушивают под инфракрасной лампой и измеряют на установке. В препарате наряду с ^{144}Ce может присутствовать и ^{141}Ce, поэтому поступают следующим образом. Просчитывают выделенный препарат на установке, результат записывают. Прикрывают препарат алюминиевым фильтром толщиной 200 мг/см^2, отсекающим мягкие β-частицы ^{144}Ce (0,3 МэВ) и ^{141}Ce (0,6 МэВ) и пропускающим очень жесткие (2,97 МэВ) β-частицы ^{144}Pr на 50%. Результат снова записывают. Рассчитывают активность ^{144}Ce и ^{141}Ce.

Пример. Выделенный препарат без алюминиевого фильтра считает 37 имп./мин. С алюминиевым фильтром — 5 имп./мин.

$$K_{^{144}Pr} = 4{,}94 \cdot 10^{-12} \text{ Ки/(имп./мин)},$$

$$K_{^{144}Ce} = 14{,}32 \cdot 10^{-12} \text{ Ки/(имп./мин)},$$

$$K_{^{141}Ce} = 7{,}20 \cdot 10^{-12} \text{ Ки/(имп./мин)}.$$

Таким образом, скорость счета ^{144}Pr будет равна 10 имп./мин, $A_{^{144}Pr} = 10 \cdot 4{,}94 \cdot 10^{-12} \sim 0{,}5 \cdot 10^{-10}$ Ки/препарат $A_{^{144}Pr} = A_{^{144}Ce}$.

$$N_{^{144}Ce} = \frac{0{,}5 \cdot 10^{-10}}{14{,}32 \cdot 10^{-12}} \simeq 3 \text{ имп./мин},$$

$$N_{^{144}Ce} + N_{^{144}Pr} + N_{^{141}Ce} = 37 \text{ имп./мин},$$

$$N_{^{144}Ce} + N_{^{141}Ce} = 37 - 10 = 27 \text{ имп./мин},$$

$$N_{^{141}Ce} = 27 - 3 = 24 \text{ имп./мин}.$$

Далее переходят к активности изотопов, используя соответствующие значения K.

Определение выхода носителя церия. Присутствующий в исследуемом растворе трехвалентный церий окисляют до четырехвалентного прибавлением 100 мг бромата калия при перемешивании до полного растворения. Иодат церия осаждают, как указано выше. Осадок выдерживают 30 мин, отделяют от раствора центрифугированием и промывают 2—3 раза 0,5% раствором йодата калия в азотной кислоте (1 : 2), затем 2—3 небольшими порциями спирта и, наконец, 1—2 раза эфиром. Высушивают при температуре 50 °С в течение 15—20 мин, переводят из пробирки в коническую колбу с притертой пробкой, смывая 10% соляной кислотой. При-

ставшие к стенкам пробирки частицы осадка растворяют 5% раствором йодистого калия и переносят в колбу. Добавляют 20—25 мл 5% йодистого калия и 10 мл 10% соляной кислоты (в случае неполного растворения осадка в колбу прибавляют несколько кристаллов йодистого калия). Колбу закрывают, раствор перемешивают и после растворения осадка титруют выделившийся йод 0,05 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала. 1 мл 0,05 н. раствора гипосульфита соответствует 0,25 мг церия.

4.4.1.2. СТРОНЦИЙ-89 И СТРОНЦИЙ-90

Принцип метода. Стронций осаждают в виде карбоната и измеряют суммарную активность ^{89}Sr и ^{90}Sr. Через 14—18 сут по дочернему ^{90}Y определяют активность ^{90}Sr и по разности рассчитывают активность ^{89}Sr.

Реактивы. 1. Растворы носителей: а) стронций азотнокислый, 50 мг стронция в 1 мл; б) цезий азотнокислый, 50 мг цезия в 1 мл; в) иттрий азотнокислый, 20 мг иттрия в 1 мл.

2. Аммоний углекислый, насыщенный раствор.

3. ТБФ, насыщенный концентрированной HNO_3.

4. Индикатор бромкрезолпурпур.

5. Аммиак, 25% раствор.

Ход анализа. Раствор II слегка подогревают на плитке и осаждают карбонаты стронция, кальция и бария насыщенным раствором углекислого аммония. Оставляют на 2—3 ч, затем проверяют полноту осаждения, добавляя несколько капель насыщенного раствора углекислого аммония. После отстаивания раствор осторожно сливают, осадок центрифугируют, промывают 2—3 раза водой. Фильтрат и промывные воды собирают (раствор III). Осадок карбонатов растворяют в азотной кислоте, добавляют 1 мл 0,5% хлорного железа и после нагревания до кипения осаждают гидроокись железа безугольным аммиаком. Осадок отделяют, промывают 2—3 раза слабым раствором аммиака и отбрасывают. Снова осаждают карбонат стронция, как указано выше. Карбонатный осадок промывают водой, растворяют в концентрированной азотной кислоте, замеряют объем полученного раствора. Для определения выхода носителя стронция отбирают 1 мл раствора. Аликвотную часть его наносят на подложку и измеряют активность ^{89}Sr и ^{90}Sr на малофоновой установке с торцовым счетчиком. Выход стронция-носителя определяют методом фотометрии пламени или трилонометрическим методом.

К оставшейся части раствора добавляют носитель иттрия и оставляют на 14 сут для накопления равновесного количества ^{90}Y. По прошествии этого времени раствор переносят в делительную воронку и проводят две последовательные экстракции иттрия полуторными объемами ТБФ, насыщенного концентрированной азотной кислотой. Время отделения первой органической фазы записывают. Органические фазы сливают в одну делительную воронку и промывают два раза насыщенным раствором нитрата аммония в концентрированной азотной кислоте. Для одной промывки берут объем, равный половине объема объединенных органических фаз. Промывную жидкость отбрасывают, а из органической фазы реэкстрагируют иттрий последовательно два раза дистиллированной водой, подогретой до температуры 60—70 °С. Объем воды, используемый на одну реэкстракцию, равен половине объема органической фазы. Реэкстракты сливают в один стакан, добавляют несколько капель индикатора бромкрезолпурпур и осаждают гидроокись иттрия при перемешивании аммиаком, приливая его до перехода окраски индикатора от желтой к фиолетовой. Осадок гидроокиси отделяют фильтрованием через беззольный фильтрат, промывают 3—4 раза горячей дистиллированной водой, подсушивают под инфракрасной лампой, помещают во взвешенный тигель, озоляют и прокаливают до постоянной массы в муфельной печи при температуре 900 °С. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают для определения выхода по иттрию-носителю. Осадок растирают, переносят на счетную мишень и измеряют его активность в тех же условиях, при которых проводилось измерение препарата ^{89}Sr и ^{90}Sr. Проводят расчет абсолютной активности ^{90}Sr. В полученные данные вносят поправку на распад ^{90}Y с момента его отделения от материнского ^{90}Y (экстракция I) до середины счета. Из суммарной скорости счета ^{89}Sr и ^{90}Sr вычитают скорость счета, обусловленную ^{90}Sr, равную активности ^{90}Sr, деленную на коэффициент пересчета ($K_{^{90}Sr}$) для ^{90}Sr. Полученную разность умножают на коэффициент пересчета к абсолютной активности ^{89}Sr. Найденную таким образом активность ^{89}Sr пересчитывают на время отбора пробы.

Расчет концентрации производят по формуле

$$A_{^{90}Y} = \frac{NKVP10^{10} \cdot 10^3}{pV_1S\rho\rho_1 f},$$

где A — концентрация, мКи/км² мес; N — скорость счета, выделенного препарата ^{90}Y за вычетом фона, имп./мин; K — коэффициент пересчета от имп./мин к Ки для используемого прибора; P — масса золы, собранной за 1 мес, г; p — масса золы, взятой на анализ, г; V — объем раствора, полученного при экстрагировании активности из золы, мл; V_1 — объем раствора, взятый на анализ, мл; S — площадь, с которой собирали выпадения, см²; ρ — поправка на химический выход стронция, доли; ρ_1 — поправка на химический выход иттрия, доли; f — поправка, учитывающая распад ^{90}Y с момента разделения фаз при экстракции I до середины счета, доли.

Определение выхода носителя стронция. В коническую колбу из термостойкого стекла емкостью 100 мл переносят 1 мл азотнокислого раствора. Содержимое колбы выпаривают до влажных солей, затем высушивают в сушильном шкафу при температуре 140 °С и охлаждают в эксикаторе. После охлаждения к сухим нитратам стронция и кальция приливают 10—15 мл обезвоженного ацетона, перемешивают и оставляют на 30 мин для экстракции нитрата кальция, периодически взбалтывая осадок. Осадок отделяют центрифугированием, высушивают при температуре 60 °С и растворяют в 2—3 мл воды с добавлением нескольких капель азотной кислоты. Полученный раствор выпаривают, высушивают при температуре 140 °С и повторяют экстракцию нитрата кальция ацетоном еще 1—2 раза. Нитрат стронция после последней экстракции кальция растворяют в 1—2 мл подкисленной воды и добавляют 50 мл дистиллированной воды. К раствору прибавляют 2 мл 20% KOH, 5—6 капель свежеприготовленного раствора мурексида и оттитровывают стронций 0,05 н. раствором трилона Б, до отчетливого изменения окраски раствора от малиновой до фиолетовой.

1 мл 0,05 н. раствора трилона Б оттитровывает 2,1 мг стронция.

4.4.1.3. ЦЕЗИЙ-137

Принцип метода. Цезий концентрируют в виде $Cs_2Ni[Fe(CN)_6]$ и выделяют из солянокислого раствора в виде гексахлортеллурита Cs_2TeCl_6 или сурьмянистойодидной соли $Cs_2Sb_2I_9$ по методике, приведенной на с. 160.

Реактивы. Используют те же, которые перечислены на с. 160.

Ход анализа. Все фильтраты и промывные воды, остав-

шиеся от выделения карбонатов стронция (раствор III), собирают в стакан и доводят pH раствора до 5—6 (по универсальной индикаторной бумаге) концентрированной азотной кислотой. Затем в раствор последовательно вносят 5 мл 10% раствора азотнокислого никеля и 5 мл 10% раствора ферроцианида калия. Осадок ферроцианида никеля-цезия отфильтровывают и прокаливают в муфельной печи при температуре 400—450 °С. Образующиеся при разложении ферроцианидов карбонаты цезия, никеля, железа и калия растворяют в концентрированной соляной кислоте при нагревании. Нерастворившийся остаток отделяют центрифугированием, промывают концентрированной соляной кислотой и отбрасывают. Фильтрат и промывную жидкость объединяют, охлаждают в ледяной бане в течение 30 мин. Раствор должен быть прозрачным; если выпадает осадок, то его отбрасывают. Из раствора на холоду осаждают цезий 10% раствором двуокиси теллура в концентрированной соляной кислоте, прибавляя 5 мл при перемешивании, и оставляют на 20—30 мин в ледяной бане. Осадок гексахлортеллурита цезия центрифугируют, промывают 2 раза концентрированной соляной кислотой, 2—3 раза ацетоном, 2 раза этиловым спиртом. Затем осадок с помощью пипетки переносят на взвешенную и покрытую лаком из полистирола счетную мишень, подсушивают под инфракрасной лампой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают для определения химического выхода цезия. После этого измеряют радиоактивность препарата на сцинтилляционном γ-спектрометре или на низкофоновой установке с торцовым счетчиком.

4.4.1.4. ЦИРКОНИЙ-95 И ЦИРКОНИЙ-97

Принцип метода. Цирконий выделяют в виде фторцирконата бария $BaZrF_6 \cdot H_2O$, затем в виде гидроокиси, прокаливают до ZrO_2 и измеряют активность препарата на малофоновой установке.

Реактивы. 1. Плавиковая кислота концентрированная.
2. Барий азотнокислый, 10% раствор.
3. Азотная кислота концентрированная, 6 н. раствор.
4. Едкий натрий, 2 н. раствор.
5. Борная кислота, 5% раствор.
6. Перекись водорода, 30% раствор.
7. Серная кислота, 5% раствор.

8. Цирконил азотнокислый, 58,60 мг/мл $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, что соответствует 15 мг Zr в 1 мл.

Ход анализа. Жидкость и промывные воды после осаждения оксалатов редкоземельных элементов выпаривают досуха и остаток обрабатывают несколько раз азотной кислотой для удаления оксалат-ионов, мешающих последующему осаждению циркония. Остаток растворяют в разбавленной азотной кислоте. Из полученного раствора осаждают гидроокись циркония едким натром. Гидроокись центрифугируют и растворяют в 6 н. азотной кислоте. Раствор переносят в плексигласовую пробирку, куда добавляют 2 мл плавиковой кислоты и 1 мл 10% раствора азотнокислого бария. Осадок выдерживают 5—10 мин, затем отделяют центрифугированием и промывают водой с каплей плавиковой кислоты. Растворяют в смеси, состоящей из 2 мл борной кислоты, 5 мл перекиси водорода и 1 мл концентрированной азотной кислоты. Из этого раствора осаждают $BaSO_4$ добавлением 2 мл 5% H_2SO_4. Осадок отделяют и отбрасывают, а из холодного фильтрата вновь осаждают гидроокись циркония едким натром. Процедуру осаждения фторцирконата бария повторяют. Для этого гидроокись циркония растворяют в 5 мл 6 н. HNO_3 и раствор переносят в плексигласовую пробирку. Добавляют 2 мл HF и 1 мл $Ba(NO_3)_2$. Выпавший осадок выдерживают 5—10 мин, затем отделяют, промывают водой с несколькими каплями HF и растворяют в смеси 2 мл H_3BO_3+5 мл H_2O_2+1 мл HNO_3 (концентрированной). Из раствора при добавлении едкого натра осаждают гидроокись циркония. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают и прокаливают. Образующийся ZrO_2 измельчают, наносят на счетную мишень и измеряют на малофоновой установке с торцовым счетчиком.

4.4.2. Определение полония-210, свинца-210 и изотопов тория в объектах внешней среды

Принцип метода. Пробу спекают с перекисью натрия, осаждают кремнекислоту желатином и получают 2 М солянокислый раствор, из которого свинец и полоний выделяют на анионите ЭДЭ-10П. Свинец десорбируют, дополнительно очищают на катионите от тория и осаждают в виде хромата. Полоний после разложения смолы азотной и хлорной кислотами осаждают на светосоставе.

Торий выделяют на катионите КУ 2×8 из раствора, остающегося после отделения свинца и полония. Из десорбата торий сорбируют на люминофоне.

^{232}Th может быть определен также фотометрически.

Реактивы. 1. Перекись натрия.

2. Кислота соляная концентрированная, 1 н., 2 н., 3 н., 0,02 н. Раствор 1 : 9.

3. Кислота азотная концентрированная.

4. Кислота хлорная концентрированная.

5. Аммиак водный концентрированный.

6. Кислота уксусная концентрированная.

7. Кислота щавелевая, 7% раствор.

8. Буферная смесь: 1 М уксусная кислота + 1 М ацетат натрия (1 : 1).

9. Бихромат натрия, 10% водный раствор.

10. Аммоний хлористый, 10% раствор.

11. Спирт этиловый, 96%.

12. Полиоксиэтилен, 1% раствор, или желатин, 1% свежеприготовленный раствор.

13. Свинец азотнокислый, водный титрованный раствор, 20 мг/мл.

14. Раствор индикатора ^{234}Th в 1 М азотной кислоте.

15. Едкий натр, 10% раствор, 1 н. раствор.

16. Аммоний углекислый, 10% раствор.

17. *Деионизованная дистиллированная вода.*

18. Тимоловый синий индикатор, натриевая соль, 0,04% раствор.

19. Раствор 1% азотнокислого аммония в водном аммиаке (1 : 99).

20. Светосостав К-9 (или К-13)

21. Арсеназо III, 0,1% водный раствор.

22. Катионит КУ 2×8, H^+-форма.

23. Анионит ЭДЭ-10П, Cl^--форма

24. Торий азотнокислый, раствор с содержанием тория 10 мкг/ мл.

25. Раствор бутираля в ацетоне, 0,1%

Разложение силикатных проб. Навеску (не более 6—8 г) воздушно-сухой почвы (или другого материала) тонко измельчают, помещают в корундизовый тигель. В пробу приливают растворы носителя $Pb(NO_3)_2$ (20 мг по Pb) и индикатора ^{234}Th. Пробу осторожно подсушивают, добавляют перекись натрия в количестве

$$m = 6 + 2(p - 1) \text{ г},$$

где p — масса пробы, взятой для анализа, г.

Пробу в тигле тщательно перемешивают и спекают в муфельной печи при температуре 500 °С (ставят в холодный муфель, разогревают до указанной температуры). После охлаждения пробу заливают водой (20—30 мл) и оставляют на ночь. Массу переносят из тигля в 300-мл стакан, добавляют соляную кислоту, так чтобы содержание HCl составило 3—4 н. Раствор нагревают на водяной бане и выдерживают до тех пор, пока он не примет студнеобразную консистенцию (2—4 ч). Затем пробу охлаждают, добавляют свежеприготовленный 1% раствор желатина по 3 мл на 1 г навески (удобнее применять 1% водный раствор полиоксиэтилена, 2 мл на 1 г навески), перемешивают и через 10—20 мин пропускают через фильтр «красная лента» на воронке Бюхнера под разрежением. Осадок на фильтре тщательно промывают шестью порциями 2 н. HCl. Каждую последующую порцию промывной жидкости следует заливать только после того, как предыдущая наиболее полно уйдет с осадка. Каждую порцию промывной жидкости перемешивают с осадком на фильтре. Фильтрат с промывными водами используют для определения ^{210}Pb, ^{210}Po и изотопов тория, а осадок отбрасывают.

Примечание. Для определения свинца, полония и тория можно проводить подготовку пробы раздельно: в этом случае отпадает необходимость в выполнении операций очистки от ^{234}Th.

Переведение в раствор проб растений и пищевых продуктов. Сухое озоление можно применять для анализа растений на уран, торий и радий. Для анализа на ^{210}Pb применение этого способа также возможно, но необходим строгий контроль температуры озоления (не выше 600 °С).

Навеску золы в количестве 5—20 г переносят в термостойкий стакан, добавляют требуемые по ходу анализа носители (Pb, ^{234}Th, Ba) и кипятят с концентрированной HCl до максимального растворения. Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают, снова озоляют и повторяют растворение. Если снова остается нерастворимый остаток, его вновь отфильтровывают, озоляют фильтр в платиновом тигле, добавляют примерно 5-кратное количество соды, сплавляют. Плав выщелачивают 1% содовым раствором, осадок отфильтровывают, растворяют в HCl и добавляют к основному раствору.

Мокрое озоление применяют для анализа растений на ^{210}Po и ^{210}Pb.

В 2-л стакан наливают 500 мл азотной кислоты, добавляют носитель и индикатор (Pb, ^{234}Th). Измельченную и высушенную при температуре 105 °С пробу (1—2 кг) небольшими порциями засыпают в стакан. Каждую последующую порцию добавляют после полного разложения предыдущей. Нагревают до полной гомогенизации, добавляя при необходимости азотную кислоту. После окончания разложения пробу охлаждают и приливают 200 мл концентрированной $HClO_4$ (42 или 57%). Вновь помещают стакан на плитку и нагревают. Обычно содержимое стакана темнеет; при этом надо его охладить, прилить 20—30 мл концентрированной HNO_3 и снова нагреть, постепенно упаривая при постоянном перемешивании. Если проба темнеет снова, то повторяют добавление азотной кислоты (охлаждая). Конец разложения характеризуется полным осветлением пробы, после чего ее упаривают до влажных солей. По окончании разложения к остатку перхлоратов добавляют 100 мл дистиллированной воды, пробу отфильтровывают, осадок промывают 2 н. HCl.

4.4.2.1. ВЫДЕЛЕНИЕ СВИНЦА-210 И ПОЛОНИЯ-210 И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА-210

Раствор пробы 2 н. по HCl пропускают через колонку диаметром 10 мм, заполненную 10 мл смолы ЭДЭ-10П (подготовка смолы на с. 170) со скоростью 1 мл/мин. Затем смолу в колонке промывают 100 мл 1 н. HCl с той же скоростью. Пробу и промывной раствор собирают вместе в стакан на 300 мл для выделения изотопов тория. Свинец десорбируют со смолы, пропуская через колонку 100 мл 0,01 н. HCl со скоростью 0,5 мл/мин. Для предотвращения попадания в препарат свинца небольшого количества ^{234}Th (индикатор выхода тория) следует провести дополнительную очистку десорбата. Для этого его упаривают до 1—2 мл, к остатку добавляют 25—30 мл 2 н. HCl, нагревают до растворения. Раствор пропускают через колонку со смолой КУ 2×8 в H^+-форме (объем смолы 3 мл) со скоростью 1 мл/мин. Колонку промывают 30 мл 2 н. HCl, собирая промывной раствор в тот же стакан. Полученный раствор упаривают до 1—2 мл.

Остаток разбавляют водой до 10—15 мл, нейтрализуют 10% аммиаком до pH 1,5, нагревают, к горячему раствору приливают 5 мл ацетатного буфера и 10 мл 10% раствора бихромата натрия (или аммония). Нагревают на водяной бане в течение 1 ч, добавляя периодически по 1 капле уксус-

ную кислоту и подливая воду в водяную баню до постоянного уровня.

Осадок хромата свинца фильтруют на разъемной воронке (рис. 13) через фильтр АФА-РСП-20 диаметром 30 мм (фильтр предварительно взвешивают на аналитических весах и на воронке смачивают несколькими каплями этилового спирта). Пробу интенсивно взбалтывают, переливают в воронку и фильтруют под разрежением. Остатки осадка смывают со стакана водой и переносят в воронку. Осадок на фильтре промывают тремя порциями воды (~ 10 мл) и этиловым спиртом (5 мл). При работающем насосе отвинчивают цилиндр с воронки. Затем с помощью пинцета снимают с фильтрующей пластинки фильтр с осадком, высушивают на воздухе до постоянной массы и определяют выход свинца. Подложку с осадком хранят 4 недели для установления равновесия в системе ^{210}Pb — ^{210}Bi, после чего проводят измерение β-активности препарата.

Измерение и расчет концентрации свинца-210. Измерение ^{210}Pb (E_β = 0,016 МэВ) проводят по его дочернему продукту ^{210}Bi (E = 1,16 МэВ) на торцовом β-счетчике в сравнении со стандартной мишенью с известной активностью.

Через 30—35 сут после изготовления препарата измерение дает сразу активность ^{210}Pb. Ее рассчитывают по формуле

$$A_{^{210}Pb} = A_{^{210}Bi} = \frac{NA_{ст}}{2{,}2 \cdot 10^{12} \rho N_{ст}} \text{ Ки/проба}, \qquad (5)$$

где N — скорость счета мишени за вычетом фона, имп./мин; $N_{ст}$ — скорость счета стандартной мишени за вычетом фона, имп./мин; $A_{ст}$ — активность стандартной мишени, расп./мин; ρ — поправка на выход носителя, доли.

Если требуется получить результаты быстро, то препарат измеряют сразу после получения и еще 2—3 раза в течение 3—10 сут (следует учитывать, что осадок захватывает некоторое количество ^{210}Bi и его активность сразу после выделения не равна нулю).

В этом случае концентрацию ^{210}Pb вычисляют по формуле

$$A_{^{210}Pb} = \frac{A_t - A_1 \exp(-\lambda_{^{210}Bi} t)}{1 - \exp(-\lambda_{^{210}Bi} t)},$$

где A_1 — концентрация ^{210}Bi в момент первого измерения (вычисляют по (5); A_t — концентрация ^{210}Bi в момент любого из последующих измерений, вычисляют по (5); t — время между измерениями, ч; $\lambda_{^{210}Bi} = 0{,}00578$ ч$^{-1}$.

Если в пробе может присутствовать ^{212}Pb, то первое измерение проводят через 4 сут после изготовления мишени.

4.4.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОНИЯ-210

Смолу ЭДЭ-10П, *оставшуюся в колонке после десорбации* свинца, выгружают в стакан на 100 мл струей дистиллированной воды. Воду декантируют, а к смоле приливают 10 мл концентрированной HNO_3. Нагревают медленно на плитке до начала реакции разложения смолы, снимают стакан с плитки и ждут окончания реакции. Стакан снова ставят на плитку, упаривают раствор до ~5 мл. Приливают 15 мл концентрированной $HClO_4$ и нагревают, не допуская кипения, до полного разложения органического вещества, что определяют по обесцвечиванию раствора. Затем раствор упаривают до образования влажных солей. Остаток растворяют в 50 мл дистиллированной воды, нейтрализуют 10% раствором NaOH до pH 1,5, добавляют ≈500 мг светосостава К-9 и перемешивают 3 мин. Дают отстояться, раствор декантируют, светосостав переносят в кювету для измерения. Параллельно с серией анализируемых проб делают пробы сравнения. Для чего через колонку с 10 мл смолы пропускают 30 мл 2 н. раствора HCl, содержащего эталонный раствор ^{210}Po (или равновесный раствор ^{210}Pb — ^{210}Po). Колонку промывают, как при выделении ^{210}Pb, а смолу разлагают одновременно с разложением проб. Обычно на серию из 10 проб делают 3 пробы сравнения.

Измерение и расчет концентрации полония. Кювета для измерения полония должна иметь плоское дно, обеспечивающее оптический контакт с фотокатодом ФЭУ. ФЭУ в сцинтилляционной приставке располагают фотокатодом кверху. На него ставят измерительную кювету и, дав высветиться светосоставу, проводят измерения. Концентрацию ^{210}Po вычисляют по формуле

$$A_{^{210}Po} = \frac{NA_{ст}}{2{,}2 \cdot 10^{12} N_{ст}} \text{ Ки/проба},$$

где N — скорость счета за вычетом фона, имп./мин; $N_{ст}$ — скорость счета стандартного препарата за вычетом фона, имп./мин; $A_{ст}$ — активность стандартного препарата, расп./мин.

Если между моментом отбора пробы и выделением поло-

ния прошло значительное время, то концентрацию ^{210}Po пересчитывают на момент отбора пробы.

4.4.2.3. ВЫДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ

Раствор пробы 2 н. по HCl, оставшийся после выделения *из него* ^{210}Pb *и* ^{210}Po, *пропускают через колонку диаметром* 10 мм с 10 мл смолы КУ 2×8 со скоростью 1 мл/мин. Промывают смолу 100 мл 3 н. HCl с той же скоростью. Затем быстро пропускают 20 мл дистиллированной воды. Промывают 100 мл 4 н. HNO_3 (1 мл/мин) и снова быстро пропускают 20 мл дистиллированной воды. Затем пропускают 50 мл 10% раствора NH_4Cl (1 мл/мин) и снова 20 мл дистиллированной воды с максимальной скоростью. Десорбируют торий 100 мл 10% раствора $(NH_4)_2CO_3$ (1 мл/мин). Десорбат упаривают до ≈ 50 мл и после охлаждения осторожно нейтрализуют концентрированной HCl до pH 1. Карбонатный раствор подкисленный до pH 1, периодически перемешивая, осторожно кипятят для удаления CO_2 в течение 20 мин. Затем пробу охлаждают, доводя pH раствора до 8 раствором аммиака, добавляют 500 мг светосостава К-9 и проводят сорбцию изотопов тория при перемешивании магнитной мешалкой в течение 40 мин. Затем осадок фильтруют через фильтр на разъемной воронке; фильтр предварительно смачивают спиртом. Осадок сушат под лампой. Измерение α-активности суммы изотопов тория необходимо проводить в тот же день.

Концентрацию изотопов в пробе рассчитывают по формуле

$$A = \frac{N - N_ф}{\eta\rho 2{,}2 \cdot 10^{12}} \text{ Ки/проба},$$

где A — концентрация изотопов в пробе, Ки; N — скорость счета пробы, имп./мин; $N_ф$ — скорость счета фона, имп./мин; η — эффективность счета, доли; ρ — химический выход, доли.

Кроме α-активности измеряют β-активность индикатора ^{234}Th в пробе и сравнивают с эталонной мишенью для определения выхода.

Измерение бета-активности индикатора тория-234. Измерение ^{234}Th проводят на любом β-радиометре (УМФ-3, УМФ-1500, ДП-100 и др.), со счетчиками типа СБТ-13 или СБТ-10. Одновременно с измерением серии проб 2—3 раза измеряют эталонную мишень, на которую нанесена аликвота раствора ^{234}Th идентичная внесенной в пробу. Далее рассчитывают химический выход тория.

Определение тория-232. После измерения α-активности тория мишень из нержавеющей стали переносят в 50-мл стакан, приливают 10 мл 1 н. HNO_3 и кипятят, не допуская разбрызгивания, 10 мин. Мишень вынимают из стакана, смывают с нее остатки раствора несколькими каплями HNO_3 (1 : 10). Раствор выпаривают досуха. К остатку приливают 1 мл концентрированной соляной кислоты, выпаривают досуха. Растворяют остаток в 10 мл 6 н. HCl при нагревании.

После охлаждения раствор переносят в мерную 25-мл колбу. Небольшими порциями 6 н. HCl смывают стенки стакана и переносят в ту же мерную колбу. Приливают 0,5 мл 5% раствора щавелевой кислоты, 1 мл 0,1% раствора арсеназо III. Доливают до метки 6 н. HCl и фотометрируют на фотоколориметре ФЭК-56 с красным светофильтром относительно холостого раствора, содержащего 1 мл 0,1% раствора арсеназо III и 0,5 мл 5% раствора щавелевой кислоты в 25 мл 6 н. HCl.

Содержание тория рассчитывают по градуировочному графику, построенному со стандартными растворами, содержащими от 2 до 30 мкг тория. Используют поправку на химический выход, установленную с помощью ^{234}Th.

Концентрацию тория рассчитывают по формуле

$$C = \frac{A}{m\rho} \text{ мкг/г},$$

где A — содержание тория, найденное по градуировочному графику, мкг; m — масса исследуемой пробы, г; ρ — химический выход тория, доли.

4.4.3. Определение стабильных калия, кальция и стронция методом фотометрии пламени

В настоящее время широкое распространение получил анализ проб методом фотометрии пламени. В одних случаях этот метод гораздо проще и быстрее классических методов (определение калия, натрия), в других он более чувствителен

(определение стабильного стронция в растениях, продуктах питания).

Фотометрия пламени представляет собой один из вариантов эмиссионного спектрального анализа. Источник возбуждения — пламя горячего газа. Более низкая температура пламени в сравнении с дугой или искрой приводит к очень простому спектру, так как содержит линии самых легковозбуждаемых элементов, в основном относящихся к щелочной и щелочно-земельной группам. Нужную спектральную линию выделяют с помощью светофильтра или монохроматора. Интенсивность излучения регистрируют гальванометром, используя фотоэлемент или фотоумножитель. Анализируемая проба вводится в пламя в виде аэрозоля.

Наиболее простая задача — определение щелочных элементов, так как интенсивность их излучения практически не зависит от других компонентов, присутствующих в пробах. Интенсивность линий щелочноземельных элементов в присутствии Al^{3+}, Fe^{3+}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} значительно снижается из-за образования труднолетучих соединений.

При анализе необходимо учитывать концентрацию, в которой определяемый элемент содержится в пробе. Макрокомпоненты дают весьма сильные линии в сравнении с фоном. При определении микрокомпонентов сигнал невелик, и поэтому обязательно следует учитывать величину фона на данном участке спектра. В связи с этим в первом случае можно использовать более простой пламенный фотометр со светофильтрами; анализ микрокомпонентов следует проводить на установке с монохроматором.

В лабораторной практике обычно используют отечественный пламенный фотометр ППФ-УНИЦ или фотометр фирмы «Цейс». В обеих установках выделение нужной линии осуществляется с помощью светофильтров. На этих приборах определяют К и Са в растительных пробах, продуктах питания, костях, почвах.

Анализ стабильного стронция в данных объектах можно проводить на фотометре, собранном на основе спектрофотометра СФ-4, который позволяет определять интенсивность фона по соседству с линией.

4.4.3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ В РАСТИТЕЛЬНОСТИ, ПОЧВЕ И МОЛОКЕ

Калий определяют на фотометре со светофильтрами по резонансным линиям 766,5—769,9 нм. Пламя — светильный

газ и воздух. В области концентраций от 0 до 50 мкг/мл градуировочный график представляет собой прямую линию. Присутствующие в исследуемых объектах компоненты (натрий, кальций) не влияют на интенсивность излучения калия. Это дает возможность определять калий с помощью градуировочного графика, построенного по стандартным растворам хлористого калия.

Подготовка проб к анализу. 1. Растения. Золу растений (0,5 г), прокаленную при температуре не выше 600 °С, помещают в фарфоровую чашку, заливают 5 мл кипящей 6 н. HCl. Пробу несколько минут выдерживают на кипящей водяной бане, затем раствор отфильтровывают в мерную колбу емкостью 250 мл. Золу в чашке заливают 10 мл кипящей 0,5 н. HCl, тщательно перемешивают, и раствор также переводят в мерную колбу. Затем еще дважды повторяют обработку золы 6 н. HCl с последующей промывкой 0,5 н. HCl.

Солянокислую вытяжку разбавляют дистиллированной водой до 250 мл. Отбирают 5 мл раствора и разбавляют до 100 мл. Этот раствор фотометрируют.

2. **Почва.** Прокаленную почву (0,5 г) помещают в платиновый тигель. Навеску заливают 10 мл плавиковой кислоты и 2 мл серной кислоты (1 : 1). Пробу выпаривают на песчаной бане до полного удаления паров серной кислоты. В остывший тигель добавляют 5 мл 6 н. HCl и 5 мл воды. Кипятят несколько минут до полного растворения солей и затем раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл. Доводят до метки, перемешивают и отбирают 10 мл, которые в свою очередь разбавляют до 100 мл. Этот раствор фотометрируют.

3. **Молоко.** Золу молока (100 мг) растворяют в 10 мл 6 н. HCl. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 200 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой. Отбирают 10 мл и разбавляют водой до 100 мл. Этот раствор фотометрируют.

Ход анализа. Сначала фотометрируют стандартные растворы KCl (1, 2, 4, 8, 12, 16, 20, 24 мкг К/мл). Их приготовляют из KCl, высушенного до постоянной массы при температуре 105 °С. После каждого раствора распылитель промывают дистиллированной водой до тех пор, пока стрелка прибора не возвратится в нулевое положение.

Затем фотометрируют исследуемые растворы. Распылитель также промывают водой после каждой пробы.

По данным измерения стандартных растворов строят график зависимости между показаниями прибора и концент-

рацией калия в растворе. Этот график носит прямолинейный характер. Пользуясь им, находят концентрацию калия в исследуемом растворе.

4.4.3.2. ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В РАСТИТЕЛЬНОСТИ, ПОЧВЕ, МОЛОКЕ И КОСТЯХ

Определение кальция производят на фотометре со светофильтрами по линии 622 нм. Пламя — смесь ацетилена и воздуха.

Предварительное отделение кальция от гасителей (фосфаты, алюминий) значительно удлиняет анализ. В настоящей методике мешающее действие этих примесей устраняют добавкой оксихинолина. Это органическое вещество дает прочное соединение и с кальцием, которое, однако, легко разрушается в пламени.

Сравнение со стандартными растворами кальция может привести к ошибкам из-за неодинакового валового состава проб и стандартов, для исключения ошибок используют метод добавок. Применение этого метода возможно потому, что градуировочный график кальция в присутствии оксихинолина представляет собой прямую линию в широком диапазоне концентраций (0—300 мкг/мл).

Приготовление исходных растворов проб. 1. Зола травы. В фарфоровую чашку помещают 1 г золы, заливают 20 мл горячей 6 н. HCl, несколько минут выдерживают на кипящей водяной бане при перемешивании, затем раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл. Выщелачивание золы повторяют еще 1—2 раза и затем золу промывают 2—3 раза горячей водой. Фильтраты и промывные воды собирают в ту же мерную колбу. Раствор охлаждают до комнатной температуры, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают, получают исходный раствор.

2. Зола молока. Навеску в 100 мг растворяют в 20—30 мл горячей 6 н. HCl. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл, охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают, получают исходный раствор.

3. Почва. В платиновый тигель помещают 1 г прокаленной почвы, заливают 10 мл плавиковой кислоты и 5 мл серной кислоты (1 : 1). Пробу выпаривают на песчаной бане почти до полного удаления паров серной кислоты. В остывший тигель добавляют 10 мл 6 н. HCl и 10 мл воды. Пробу кипятят несколько минут до полного растворения солей, затем рас-

твор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл. Охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают, получают исходный раствор.

Приготовление растворов для фотометрирования из исходных растворов. Для фотометрирования готовят два раствора: в мерную колбу емкостью 100 мл отбирают из исходных растворов молока и почвы по 50 мл, из раствора проб травы по 10 мл. Затем в пробы добавляют компоненты, указанные в табл. 7. Растворы доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Таблица 7

Компоненты, добавляемые в пробы

Компоненты	Раствор, мл	
	I	II
HCl (1 : 1)	10	10
Раствор 8-оксихинолина (насыщенный раствор в 30% уксусной кислоте)	25	25
Кальций (в виде титрованного раствора $CaCl_2$)	0	10

Фотометрирование. Для определения кальция используют ацетилен — воздушное пламя. Молекулярную линию кальция 622 нм и резонансную линию натрия 589 нм выделяют с помощью интерференционных светофильтров. Для компенсации мешающего влияния натрия при определении кальция соответствующие светофильтры фотометрической ячейки меняют местами.

Подготовку прибора к работе, эталонировку шкалы и установку нулевой точки методом фотоэлектрической компенсации производят согласно инструкции, прилагаемой к прибору ППФ-УНИИЗ. Давление воздуха устанавливают около 1 атм, давление горючего газа 10—15 мм вод. ст., скорость распыления 8—10 мл/мин. Горелку устанавливают в среднее положение (соответствующее максимальному отсчету для кальция). Затем фотометрические ячейки прогревают 15—20 мин; в пламя вводят раствор соли кальция примерно

той же концентрации, что и его концентрация в фотометрируемом растворе, т. е. около 100 мкг/мл. После градуирования шкалы прибора на максимальную концентрацию кальция в измеряемой серии растворов устанавливают нулевую точку. При отсутствии натрия в пробах нулевую точку устанавливают с помощью корректора микроамперметра, при наличии натрия — методом фотоэлектрической компенсации. В последнем случае вначале включают только фотоячейку натрия, в пламя вводят определяемый раствор, отмечают отсчет микроамперметра и затем разбавлением подбирают раствор хлористого натрия, дающий примерно такой же отсчет. Найденный раствор продолжают вводить в распылитель и включают оба фотоэлемента. Путем диафрагмирования компенсационного фотоэлемента указатель микроамперметра устанавливают на нуль, т. е. уравнивают фототоки, возникающие в обеих фотоячейках за счет натрия.

При значительном содержании натрия в пробе указатель, установленный на нуль по раствору хлористого натрия, может отклониться от нулевого деления после замены раствора хлористого натрия на воду.

Раствор I и раствор II фотометрируют поочередно, затем измерения повторяют в обратном порядке и из двух соответствующих отсчетов берут среднее. Если раствор I дает отсчет «а» делений, раствор II дает отсчет «b» делений, добавка кальция во втором растворе составляет «с» мкг/мл, то концентрацию кальция в растворе I, обозначенную через x (мкг/мл), находят по формуле

$$x = \frac{ac}{b-a}.$$

Для уменьшения ошибки определения, вызываемой изменением давления газов, проводят не одну серию замеров, а две—три; для каждой серии отдельно находят значение x, и среднее из этих значений принимают за определяемую величину концентрации кальция.

4.4.3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ В РАСТИТЕЛЬНОСТИ, КОСТЯХ И МОЛОКЕ

Содержание стронция в растениях, молоке, костях мало: на 2—3 порядка ниже содержания кальция. Фотометр со светофильтрами не может обеспечить необходимой селективности определения. Кроме того, при определении стронция

в вышеперечисленных объектах фосфаты и сульфаты подавляют излучение стронция.

Пламенный фотометр с монохроматором можно собрать на основе спектрофотометра СФ-4. Коробку осветителя снимают и вместо нее ставят стеклянную горелку. Систему питания горелки и распылитель берут из прибора ППФ. Блок с фотоэлементами снимают и вместо него устанавливают ФЭУ-29. Фототок регистрируют микроамперметром от ППФ.

Определение стронция проводят по резонансной линии 460,7 нм. Для питания горелки используют смесь ацетилена с воздухом. Снятый в этих условиях график показывает, что связь между концентрацией стронция в растворе и отсчетом прибора выражается прямой линией. Чувствительность 0,5 (мкг Sr/мл)/деление. Поэтому требуется предварительное концентрирование: после растворения пробы осаждают оксалаты кальция и стронция. Эта операция обеспечивает также отделение гасителей.

Приготовление растворов для фотометрирования. Золу (2 г) растворяют в 2 н. HCl. Пробу разбавляют водой до 400 мл, в нее вносят 10—20 г щавелевой кислоты, раствор нагревают до кипения и по каплям при перемешивании добавляют аммиак до pH 4. Раствор с выпавшим осадком оксалатов оставляют на 2 ч в теплом месте, после чего осадок отфильтровывают и 2—3 раза промывают 1% раствором щавелевой кислоты. Затем его прокаливают в муфельной печи при температуре 700—800 °С в течение 20—30 мин, растворяют в минимальном объеме 2 н. HCl и помещают в мерную колбу емкостью 20 мл. Раствор разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Из полученного раствора отбирают по 10 мл и переносят в мерную колбу емкостью 20 мл. Одну пробу разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. В другую добавляют 200 мкг Sr в виде титрованного раствора с концентрацией 50—200 мкг/мл. Пробу также разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Эти два раствора поступают на фотометрирование.

Фотометрирование. Пламя — смесь ацетилена с воздухом. Давление воздуха 1,1 атм; давление ацетилена около 20 мм вод. ст.; скорость распыления 6—8 мл/с. (Распылитель угловой, диаметр отверстия, подающего воздух, 0,7 мм; диаметр отверстия, подающего раствор 0,3 мм), напряжение на фотоумножителе 1,0 кэВ, щель 0,1 мм.

Указатель микроамперметра устанавливают на нулевое деление по воде. Два приготовленных раствора фотометрируют поочередно, затем измерения повторяют в обратном порядке и из двух соответствующих величин берут среднюю. Концентрацию стронция в анализируемой пробе рассчитывают по пропорции. Фон от кальция учитывают измерением растворов при 455 и 465 нм.

Глава 5

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ РАДИОАКТИВНОСТИ

Данная глава составлена применительно к тем задачам, которые возложены на радиологические группы СЭС. В этом аспекте и рассматриваются аппаратура, оборудование и методы измерений α-, β- и γ-радиоактивности.

5.1. Общие принципы

Все количественные измерения радиоактивности можно выразить в виде формулы

$$A = KN,$$

где A — активность препарата, Ки; N — измеряемая на приборе величина, обычно скорость счета импульсов, имп./мин, имп./с; K — пересчетный или градуировочный коэффициент, Ки/(имп./мин), Ки/(имп./с).

Основная задача радиометрии — правильно и с достаточной степенью точности определить в каждом конкретном случае величину K. Пересчетный коэффициент K можно определить двумя методами: абсолютным и относительным.

При абсолютных измерениях либо детектор должен обладать свойством регистрировать все частицы, испускаемые источником в телесном угле 4π, либо необходимо введение набора поправок, которые учитывают долю частиц, теряемую вне чувствительного объема детектора.

К детекторам, позволяющим измерять β-радиоактивность по первому принципу, относятся 4π газопроточные пропорциональные счетчики, некоторые жидкостные (или пластмассовые) сцинтилляционные счетчики, где измеряемый образец *вводят непосредственно в сцинтиллятор, торцовые счетчики.*

Сущность относительного метода состоит в том, что активность измеряемого образца определяют сравнением с образцовым источником, идентичным данному образцу (по толщине слоя, в мг/см^2, размерам и энергетическому спектру)

и измеряемым в одинаковых условиях. По такому источнику градуируют измерительную установку, т. е. определяют коэффициент пересчета К, связывающий активность препарата с данным спектром излучения и скорость счета его на этой установке.

Контроль стабильности аппаратуры. При измерении радиоактивности препарата может быть получен искаженный результат вследствие неконтролируемых изменений в режиме аппаратуры: изменение эффективности счетчика, нестабильность порога дискриминации импульсов, появление ложных импульсов за счет наводок, разрядов и др.

При этом некоторые причины нестабильности одинаково сказываются при больших и малых скоростях счета (нестабильность эффективности регистрации), другие влияют значительно сильнее при малых скоростях счета (электрические помехи). Для полной уверенности в том, что установка не регистрирует ложных импульсов и стабильность ее удовлетворительна, необходим периодический контроль стабильности.

Для объективной оценки стабильности установки используют статистические критерии, в частности χ^2-тест. С этой целью проводят 10—20 измерений препарата за равные промежутки времени. Для выявления обоих указанных выше типов нестабильности измерения проводят при большой скорости счета (измерение образцового источника) и при малой скорости счета (измерения фона). Продолжительность отдельного измерения выбирают, исходя из необходимой точности результатов. При измерениях образцового источника желательно, чтобы статистическая погрешность исходного измерения не превышала 1% (число сосчитанных импульсов в каждом измерении должно быть больше 10 000), а при измерении фона — 10% (более 100 импульсов за каждое измерение).

Полученные результаты обрабатывают следующим образом. Находят величину среднего числа импульсов для обеих групп

$$\overline{N} = \frac{\sum_{i=1}^{n} N_i}{n},$$

где n — число измерений; N_i — скорость счета i измерения, имп./мин.

Определяют экспериментальное значение величины χ^2

$$\chi^2_{\text{эксп}} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(N_i - \bar{N})^2}{\bar{N}}.$$

Эту величину сравнивают с теоретическими значениями χ^2 для 90% доверительного уровня:

$\chi^2_{\text{теор}}$	n
14,7	10
21,1	15
27,2	20

Если $\chi^2_{\text{эксп}} < \chi^2_{\text{теор}}$, то с вероятностью 90% можно утверждать, что установка работает стабильно.

Если $\chi^2_{\text{эксп}} > \chi^2_{\text{теор}}$, то установка работает нестабильно. В этом случае необходимо выявить и устранить причины этой нестабильности.

Если нестабильность проявляется при измерениях образцового источника, то следует обратить внимание на стабильность работы высоковольтного источника питания и пересчетного прибора; возможно необходим их ремонт и замена.

Причинами нестабильности установки при измерениях фона могут быть плохие контакты, недостаточно качественное заземление установки или помехи, поступающие в установку через электрическую сеть. В последнем случае может оказаться полезным включение установки в сеть через феррорезонансный или электронный стабилизатор.

После устранения причин нестабильности проводят новую серию измерений для проверки работы установки.

При использовании χ^2-теста следует помнить, что он позволяет установить только сам факт нестабильности работы установки, но не дает возможности количественно оценить ее. Кроме того, вероятность выявления нестабильности зависит не только от ее величины, но и от точности самой проверки, т. е. от числа и точности каждого измерения.

Строгих методов определения величины нестабильности работы установки не существует. Однако с достаточной для практических целей точностью, используя результаты серии измерений за одинаковые промежутки времени, ее можно оценить следующим образом.

Стандартную погрешность измерения определяют двумя способами

$$\sigma_1 = \sqrt{\bar{N}},$$

$$\sigma_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(N_i - \bar{N})^2}{n-1}}.$$

Величина σ_2, как правило, бывает больше σ_1, так как σ_1 характеризует разброс результатов отдельных измерений за счет статистической природы процесса радиоактивного распада ядер, а σ_2 характеризует реальный разброс результатов измерений, зависящий помимо указанного фактора также и от стабильности регистрирующей аппаратуры.

Если считать, что статистическая погрешность и погрешность за счет нестабильности аппаратуры складываются квадратично (это утверждение не является строгим), то можно оценить величину относительной погрешности нестабильности аппаратуры

$$\delta_{\text{нест}} = \sqrt{\delta_2^2 - \delta_1^2}\ 100/\bar{N}.$$

Если оценённая таким образом погрешность мала по сравнению с необходимой точностью измерений, то установкой можно пользоваться, несмотря на наличие нестабильности ее работы.

Минимальная активность, необходимая для измерения на радиометрической и спектрометрической аппаратуре. Минимальная активность ($Q_{\text{мин.}}$), измеряемая радиометрическими и спектрометрическими приборами, зависит от их эффективности, величины и стабильности фона и количества исследуемого материала, которое может вводиться в их чувствительный объем (детектор).

Наименьшую массовую активность исследуемого материала, измеряемую при заданных t и δ, определяют по формуле

$$Q_{\text{мин.}} = \frac{1 + \sqrt{1 + 8N_\Phi t\delta^2}}{2t\delta^2 P\mu}\ K,$$

где $Q_{\text{мин.}}$ — наименьшая массовая активность материала, Ки/кг; μ — коэффициент концентрирования; P — масса про-

бы, кг; t — время измерения пробы, мин; δ — относительная погрешность, с которой необходимо провести измерение; $N_ф$ — скорость счета фона, имп./мин; K — коэффициент пересчета (градуировочный), Ки/(имп./мин).

Погрешность измерения, связанную со статическим характером радиоактивного распада, можно определить по формуле

$$\delta = \sqrt{\frac{N_{пр} + N_ф}{t_{пр}} + \frac{N_ф}{t_ф}},$$

где $t_{пр}$ и $t_ф$ — время измерения препарата и фона, мин; $N_{пр}$ и $N_ф$ — скорости счета препарата и фона, имп./мин.

5.2. Измерение бета-радиоактивности

Энергия β-частиц, образующихся при радиоактивном распаде ядер одного изотопа, не одинакова, а измеряется от 0 до некоторой величины $E_{макс}$. По этой максимальной энергии или определяемому максимальному пробегу β-частиц в веществе можно идентифицировать нуклиды.

Ослабление β-излучения в веществе характеризуется слоем вещества (обычно в мг/см^2), которое ослабляет поток β-частиц в два раза. Эта величина Δ называется слоем полуослабления (или полупоглощения).

Аппаратура для бета-радиометрии. Для определения *радиоактивности проб β-излучателей необходимо иметь* соответствующую измерительную установку, которая обычно состоит из детектора β-частиц, регистрирующего прибора и источника питания. Этот перечень является общим независимо от того, состоит ли установка из отдельных блоков или оформлена в единый прибор.

В качестве детекторов β-частиц обычно применяют цилиндрические и торцовые счетчики Гейгера-Мюллера, сцинтиллирующие пластмассы и ионизационные камеры, реже — полупроводниковые детекторы (ППД).

В табл. 8 и 9 приведены характеристики цилиндрических и торцовых счетчиков Гейгера-Мюллера и указаны приборы, в которых они используются.

Для нужд радиологических групп СЭС в принципе достаточно иметь довольно ограниченный набор счетчиков β-частиц: СБМ-20 (вместо СТС-5), СТС-6, МСТ-17, Т-25-БФЛ, СБТ-13 и СБТ-15, СИ-2Б, СИ-3Б. Этот набор вполне достато-

чен при измерении β-излучателей в широком энергетическом интервале.

Таблица 8

Характеристики цилиндрических счетчиков

Тип счетчика	Габариты, мм		Материал баллона	Напряжение начала счета, В		Наибольшая загрузка, имп./мин	Протяженность плато, В / Наклон плато, %/В	Толщина стенок, мг/см²
	длина	диаметр		наименьшее	наибольшее			
СБМ-20	112,0	12	Сталь	280	330	10^5	80 / 0,125	48—40
СТС-6	200	22	»	285	335	$6 \cdot 10^4$	—	44—60

Таблица 9

Характеристики торцовых счетчиков

Тип счетчика	Габариты, мм		Диаметр входного окна, мм	Наибольшее напряжение начала счета, В	Протяженность плато, В / Наклон плато, %/В	Наибольшая допустимая загрузка, имп./мин	Толщина слюды входного окна, мг/см²	Материал корпуса (баллона)
	длина	диаметр						
Т-25-БФЛ	52	38	25	1300	300 / 0,001	10^5	1,5—2,5	Стекло
СБТ-13	70	40	25	380	70 / 0,15	10^4	3	Пластмасса
СБТ-15	40	40	25	380	80 / 0,3	10^4	5	»
СН-2Б	80	70	40	1750	150 / 0,05	10^4	5	Стекло
СН-3Б	90	38	18	1650	150 / 0,03	10^4	8	»
МСТ-17	100	40	17	1600	150 / 0,05	10^4	5	»

Из приведенных таблиц видно, что при прочих равных условиях галогенные счетчики СБМ-20, СТС-6 и СБТ обладают двумя важными качествами: низким напряжением питания (порядка 400 В) и низким, по сравнению со стеклян-

ными счетчиками, фоном, так как их корпус, выполненный из пластмассы и металла, не содержит примесей ^{40}K. Последнее обстоятельство позволяет использовать счетчики СБМ-20, СТС-6, СБТ-13 (СБТ-15) в установках с малым фоном.

Счетчики Гейгера-Мюллера при попадании в их рабочий объем β-частиц формируют на своем анодном выходе импульс, амплитуда которого недостаточна для того, чтобы «сработало» регистрирующее устройство. Поэтому детекторы, использующие такие счетчики, снабжают блоками предварительного усиления, которыми комплектуются практически все серийно выпускаемые радиометрические установки.

Кроме газоразрядных счетчиков в качестве детектора β-частиц можно применять сцинтилляционные датчики на основе стильбена, антрацена и сцинтиллирующих пластмасс. Такой сцинтилляционный β-детектор (антраценовый и пластмассовый) входит в комплект выпускаемого промышленностью базового блока детектирования БДБС3-1ЕМ «Воря».

Антраценовый сцинтиллятор размером 25×10 мм обладает эффективностью к β-излучению (624 кэВ) 20%. Детектор на основе сцинтиллирующей пластмассы размером 63×16 мм обладает эффективностью регистрации 30%.

Для снижения фона детекторов их помещают в свинцовые защитные домики (экраны) типа ДС.

Для работы с датчиками на газоразрядных счетчиках и различных сцинтилляторах выпускают несколько типов пересчетных регистрирующих приборов и блоков: ПП9-2М, ПСО2-2еМ, ПСО2-4.

Источники напряжения, применяемые для газовых и сцинтилляционных счетчиков, должны иметь стабильное и регулируемое выходное напряжение.

Для счетчиков с достаточно протяженным плато счетной характеристики и малом наклоне плато требования к стабильности источников напряжения не очень велики. Однако почти для всех детекторов, в которых используются фотоэлектронные умножители или газоразрядные счетчики с коротким плато, имеющим значительный наклон, необходимо применять стабилизированный источник напряжения.

В табл. 10 приведен перечень источников стабилизированного напряжения, пригодных для питания различных лабораторных детекторов излучений.

Более подробные сведения о перечисленных приборах, а также о вновь выпускаемых, можно найти в регулярно издаваемых Всесоюзным объединением «Изотоп» каталогах.

Проверка аппаратуры. Измерение β-активности (после соответствующей подготовки исследуемых проб), как правило, производят на установках с торцовыми счетчиками МСТ-17, Т-25-БФЛ, СБТ-13 и др.

Таблица 10

Источники стабилизированного напряжения

Тип прибора	Диапазон напряжений, В	Максимальный ток нагрузки, мА
БНВ-305	300—1600	2,5
БНВ-3-09	800—2500	2,5

Установки необходимо вначале подготовить к работе по прилагаемым к ним описаниям и правилам эксплуатации.

После этого определяют рабочее напряжение для данного счетчика и измеряют его фон в рабочих условиях.

Выбор рабочего напряжения производят по счетной характеристике, которая выражает зависимость числа регистрируемых счетчиком импульсов от подаваемого на него напряжения. Снятие счетной характеристики счетчика производят следующим образом: на расстоянии 3—5 мм от окна счетчика помещают любой β-радиоактивный препарат. Затем постепенно увеличивают высокое напряжение до тех пор, пока не начнется регистрация отдельных импульсов. С этого момента напряжение на счетчике повышают скачкообразно через каждые 25—50 В и производят определение скорости счета при каждом установленном напряжении.

Измерения нужно производить через 1—2 мин после каждого изменения напряжения, чтобы оно успело установиться.

На графике (рис. 14) откладывают величину скорости счета (N) в зависимости от напряжения (V). Измерения прекращают при резком повышении скорости счета (при напряжениях, больших V_2).

Участок счетной характеристики, лежащий между напряжениями V_1 и V_2 (см. рис. 14), на котором скорость счета практически не зависит от приложенного напряжения, есть плато данного счетчика.

Плато счетчика характеризуется его протяженностью (ΔV) в вольтах и наклоном (δ). Протяженность плато определяют как разность между напряжениями V_2 и V_1, которая

составляет для торцовых счетчиков 150—300 В, а для цилиндрических 50—100 В. Счетчики, имеющие меньшую протяженность плато, следует считать непригодными.

Наклон плато определяют как приращение скорости счета при изменении напряжения на 1 В, выраженное в процентах от средней скорости счета.

Подсчет наклона плато производят по формуле

$$\delta = \frac{\Delta N 10^2}{\Delta V N},$$

где δ — наклон плато счетчика, % на 1 В; ΔN — прирост скорости счета при изменении напряжения от V_1 до V_2, имп./мин; ΔV — протяженность плато, В; 10^2 — согласующий коэффициент; N — скорость счета при рабочем напряжении $V_{раб}$, имп./мин.

Например.

$N = 780$ имп./мин, $\Delta V = 300$ В,

$\Delta N = 60$ имп./мин, тогда

$$\delta = \frac{60 \cdot 10^2}{300 \cdot 780} = 0{,}026\%/\text{В}.$$

Наклон плато составляет для торцовых счетчиков 1,5—5% на 100 В, а для цилиндрических — 12—18% на 100 В. Счетчики, имеющие больший наклон плато, следует считать непригодными.

Рабочее напряжение $V_{раб}$ (см. рис. 14) выбирают на плато на расстоянии $^1/_3$ ΔV от начала плато V_1. Например, для счетчика Т-25-БФЛ:

$V_1 = 1300$ В; $V_2 = 1600$ В; $\Delta V = V_2 - V_1 = 300$ В; $^1/_3 \Delta V = 300 : 3 = 100$ В; $V_{раб} = V_1 + {}^1/_3 \Delta V = 1300 + 100 = 1400$ В.

Значение рабочего напряжения заносят в паспорт установки и при этом напряжении производят все измерения.

Для нового счетчика или новой установки проверку характеристики проводят раз в неделю, а далее раз в месяц.

Перед работой при выбранном рабочем напряжении определяют фон установки. Измерение фона производят в течение 30 мин в тех же условиях, что и измерение проб.

Абсолютный метод измерения бета-активности препаратов применяют при отсутствии необходимых образцовых источников для измерения препаратов относительным методом или в случае неидентифицированного изотопного состава радиоактивных веществ, содержащихся в исследуемой пробе.

Радиометрические установки, применяемые для измерения препаратов абсолютным методом, должны измерять или все β-частицы, образующиеся при распаде радиоактивных нуклидов, или точно установленную часть их. К таким установкам относятся установки с торцовыми или 4π счетчиками (например, радиометр 2154-1М «Протока», УМФ-3 и др.).

Препараты в виде различных счетных тарелочек с нанесенным на них исследуемым материалом располагают под окошком торцового счетчика и измеряют. Они могут быть приготовлены с тонким, толстым и промежуточным слоем исследуемого материала. Для расчета активности препаратов с тонким слоем учета поглощения исследуемого β-излучения в материале препарата не требуется. Активность таких препаратов, в Ки на подложке, определяют по формуле

$$A_{тн} = \frac{N}{2{,}22 \cdot 10^{12} \cdot \omega \sum_{i=1}^{n} K_i p_i r_i}, \qquad (6)$$

где ω — коэффициент, учитывающий геометрический фактор измерения; K_i — коэффициент, учитывающий поглощение β-излучения i спектра в слое воздуха и материале окошка счетчика; p_i — коэффициент, учитывающий обратное рассеяние β-спектра от алюминиевой подложки толщиной от 0,5 мм; r_i — относительное содержание i β-спектра в β-излучении препарата; N — скорость счета препарата на радиометрической установке (без фона), имп./мин; n — число простых β-спектров (или групп их) в препарате.

Препараты, в которых поглощением излучения в материале препарата пренебречь нельзя, называют препаратами с промежуточным слоем. Их активность, в Ки, на подложке определяют по формуле

$$A_{пр} = \frac{N}{2{,}22 \cdot 10^{12} \omega \sum_{i=1}^{n} K_i p_i g_i r_i},$$

где g_i — коэффициент самопоглощения, учитывающий поглощение i β-спектра в материале препарата (поправка на самопоглощение). Остальные обозначения такие же как в (6).

Препаратами с толстым слоем называются препараты, с увеличением толщины которых выход излучения с их поверхности не увеличивается, а зависит лишь от массовой активности исследуемого материала. Практически этому

условию удовлетворяют препараты, толщина слоя которых не менее трех слоев половинного ослабления исследуемого β-излучения

$$d \geqslant 3\Delta,$$

где d — толщина слоя исследуемого препарата, мг/см²; Δ — слой полуослабления для исследуемого β-излучения, мг/см².

Применение толстослойных препаратов позволяет наносить на подложку большее количество исследуемого материала и не требует взвешивания, что облегчает их приготовление.

Для препаратов с толстым слоем определяют массовую активность исследуемого материала Q, в мкКи/кг, по формуле

$$Q = \frac{0{,}45N}{s\omega d_{экв} \sum_{i=1}^{n} K_i r_i},$$

где s — площадь препарата, см²; $d_{экв}$ — толщина эквивалентного слоя материала, мг/см² (рис. 15). Остальные обозначения такие же как в (6).

Назовем коэффициентом пересчета величину К, связывающую скорость счета препарата N, имп./мин, (без фона) с его активностью А, в Ки, (для препаратов с тонким и промежуточным слоем) или с массовой активностью Q, в мкКи/кг (для препаратов с толстым слоем) исследуемого материала. Его можно определить по следующим формулам соответственно

$$K_{тн} = \frac{1}{2{,}22 \cdot 10^{12} \omega \sum_{i=1}^{n} K_i p_i r_i}, \qquad (7)$$

$$K_{пр} = \frac{1}{2{,}22 \cdot 10^{12} \omega \sum_{i=1}^{n} K_i p_i g_i r_i}, \qquad (8)$$

$$K_{тл} = \frac{0{,}45}{s d_{экв} \omega \sum_{i=1}^{n} K_i r_i}, \qquad (9)$$

где $K_{тн}$, $K_{пр}$, $K_{тл}$ — коэффициент пересчета для препаратов с тонким и промежуточным слоем, Ки/(имп./мин), и толстым слоем, (мкКи/кг)/(имп./мин) соответственно.

Коэффициент ω, учитывающий величину поправки на геометрию, можно определить по таблице*.

Коэффициент обратного рассеяния p может быть найден по формуле

$$p_i = 1 + 0{,}28 \exp\left(-\frac{0{,}693 d_{эфф}}{1{,}6\Delta_i}\right),$$

где $d_{эфф}$ — эффективная толщина слоя ослабления исследуемого излучения, мг/см²; Δ_i — слой полуослабления β-излучения i спектра, мг/см².

Величину $d_{эфф}$ можно определить по формуле

$$d_{эфф} = (h\rho + t_{сл})\delta,$$

где h — расстояние от поверхности препарата до чувствительного объема счетчика, см; ρ — плотность воздуха, мг/см³ ($\rho = 1{,}293$ мг/см³); $t_{сл}$ — толщина материала окошка счетчика, мг/см²; δ — поправка на «косые лучи», т. е. на кажущееся увеличение слоя поглощения вследствие распространения части β-излучения непараллельно оси счетчика.

Величина коэффициента δ зависит от геометрии измерения и может быть определена из графика, приведенного на (рис. 16).

Поправку на поглощение β-излучения в слое воздуха и в материале окошка счетчика определяют выражением

$$K_i = \exp\left(-\frac{0{,}693 d_{эфф}}{\Delta_i}\right),$$

где обозначения входящих величин прежние.

Коэффициент самопоглощения g_i определяют по формуле

$$g_i = \left[1 - \exp\left(-\frac{0{,}693 d}{\Delta_i}\right)\right]\frac{\Delta_i}{0{,}693 d},$$

где d — толщина слоя исследуемого материала на подложке, мг/см².

Коэффициент g_i можно определить по таблице**.

Коэффициент r_i определяют для неизвестного изотопного состава β-нуклидов анализом кривой поглощения, снятой, если возможно, с тонкослойного препарата, приготовленного из исследуемого материала.

---

* Гусев Н. Г. Справочник по радиоактивным излучениям и защите. М.; Медгиз, 1956, с. 79, табл. 44.

** *Там же, с. 78, табл. 43.*

Анализ кривой поглощения выявляет 2—3 группы β-спектров, что вполне достаточно для расчета коэффициентов пересчета К.

Кривая поглощения при малой активности исходного материала снимается с толстослойного препарата. Ошибка в определении Δ_1 и r_1 при этом может составить 20—30%.

Для снятия кривой поглощения необходимо иметь набор алюминиевых фильтров толщиной от 2 до 100 мг/см², который позволит получить слои ослабления до 300—400 мг/см².

Измеряемый препарат помещают под торцовым счетчиком, а между ним и счетчиком (по возможности ближе к счетчику) располагают фильтры. Начальную часть кривой следует снимать с интервалом 2—4 мг/см², среднюю — 20—40 мг/см², и конечную — 80—100 мг/см². Кривая поглощения и ее разложение на составляющие показаны на рис. 1.

Ординаты прямой 3 получают как разность ординат кривой 1 и (a, b, c, d) и прямой 2 (a_1, b_1, c_1, d_1), характеризующей кривую поглощения одного простого β-спектра или группу β-спектров, близких по энергии.

Толщину эквивалентного слоя материала $d_{экв}$ определяют из полученной для данного вида исследуемого материала кривой поглощения (см. рис. 15). Величина $d_{экв}$ находится *построением прямоугольника со сторонами* $d_{экв} \times 1$ ($\frac{N}{N_0} = 1$), площадь которого равна площади под кривой поглощения (2). Для случая измерения препаратов, содержащих простой β-спектр, $d_{экв}$ может быть определено по формуле $d_{экв} = 1{,}44\Delta$.

Определив поправочные коэффициенты, их подставляют в (7), (8) или (9) и подсчитывают коэффициент пересчета для данных условий измерения исследуемых препаратов.

Для определения абсолютной активности на установках с 4π-счетчиком, например «Протока», исследуемый материал наносят тонким слоем на специальные пленки (ацетатные, коллоидные и др.) толщиной 10—15 мкг/см². Для повышения точности измерения (лучше 10—15%), пленки-подложки необходимо металлизировать. Толщина нанесенного металлического слоя должна быть 5—7 мкг/см². Металлизацию производят с помощью специальных распылительных установок, например, универсальной вакуумной распылительной установкой УВР-2. Коэффициент пересчета К в этом случае будет равен $4{,}5 \cdot 10^{-13}$ Ки/(имп./мин).

При приготовлении препаратов с тонким слоем количество наносимого исследуемого материала очень мало. Поэтому измерение таких препаратов на установках с торцовыми или 4π-счетчиками требует значительной массовой активности исходного материала.

При измерении проб с малой активностью, когда неизвестен их изотопный состав и невозможно снять кривую поглощения их излучения, для определения активности препарата можно пользоваться только геометрическим фактором ω. Тогда коэффициент пересчета будет

$$K = \frac{1}{2{,}22 \cdot 10^{12}\omega}.$$

Ошибка измерения составит не более 20—40%, если в пробе не содержатся изотопы с очень мягким β-излучением: ^{14}C, ^{35}Sr, ^{3}H.

Градуировка радиометрических установок с помощью образцовых источников бета-излучения. Как указывалось, широкое распространение получил метод относительных измерений радиоактивности, требующий предварительной градуировки измерительных приборов по образцовым источникам. Если изотопный состав β-излучателей в измеряемом образце неизвестен, то простыми методическими приемами подобрать подходящий образцовый источник для градуировки оказывается невозможно.

Наиболее просто и точно можно провести градуировку измерительных установок применительно к конкретным радионуклидам, если в лаборатории имеются их растворы с известной активностью.

Установки могут быть также проградуированы с учетом поправок для ряда радионуклидов с помощью образцовых источников $^{90}Sr + {}^{90}Y$, например, типа «ИРУС». Образцовые источники могут быть приготовлены из образцовых радиоактивных растворов (ОРР), изготовляемых на основе следующих радионуклидов: ^{14}C, ^{22}Na, ^{24}Na, ^{32}P, ^{35}S, ^{42}K, ^{51}Cr, ^{54}Mn, ^{59}Fe, ^{57}Co, ^{58}Co, ^{60}Co, ^{65}Zn, ^{88}Y, $^{90}Sr + {}^{90}Y$, ^{109}Cd, ^{111}In, ^{131}I, ^{137}Cs, ^{198}Au, ^{203}Hg, ^{204}Tl.

ОРР поставляются Всесоюзным объединением «Изотоп».

Приготовление калиевого образцового источника и расчет его активности. β-активность KCl обусловлена наличием в природном калии радиоактивного изотопа ^{40}K.

У ^{40}K при расчете принимают $T_1/_2 = 1{,}28 \cdot 10^9$ лет и следовательно, активность 1 кг $^{40}K = 1{,}55 \cdot 10^{10}$ расп./мин.

Из схемы распада ^{40}K следует, что только 89% общего числа распадов ^{40}K сопровождается испусканием β-частиц. Поэтому 1 кг ^{40}K дает $1{,}55 \cdot 10^{10} \cdot 0{,}89 = 1{,}38 \cdot 10^{10}$ β-част./мин.

Так как в естественной смеси изотопов калия радиоактивного изотопа ^{40}K содержится 0,0119%, то на 1 кг калия приходится $1{,}19 \cdot 10^{-4}$ кг ^{40}K, который дает $1{,}38 \cdot 10^{10} \cdot 1{,}19 \cdot 10^{-4} = 1{,}64 \cdot 10^{6}$ β-част./мин на 1 кг калия.

Отсюда массовая β-активность естественной смеси изотопов калия равна

$$Q_к = \frac{1{,}64 \cdot 10^6}{2{,}22 \cdot 10^{12}} = 7{,}39 \cdot 10^{-7} \text{ Ки/кг}.$$

Чтобы определить массовую β-активность KCl, найдем, какое количество калия содержится в 1 кг KCl. Молекулярная масса KCl равна 74,55, атомная масса калия — 39,1. Количество калия на 1 кг KCl определяют из пропорции

$$74{,}55 — 39{,}1,$$

$$1 \text{ кг} — x \text{ кг}$$

$$x = \frac{39{,}1}{74{,}5} = 0{,}524 \text{ кг калия}.$$

Зная массовую β-активность калия и его количество в 1 кг KCl, определим массовую активность хлористого калия

$$Q_{KCl} = 0{,}524 \cdot 7{,}39 \cdot 10^{-7} = 3{,}87 \cdot 10^{-7} \text{ Ки/кг},$$

$$\text{или } 8{,}6 \cdot 10^5 \text{ част./(мин·кг)}.$$

Зная содержание общего калия, производят аналогичные расчеты β-активности, обусловленной присутствием ^{40}K в других солях или в объектах исследования.

Для приготовления образцового источника, т. е. препарата с известной массовой активностью, используют химически чистый хлористый калий (ГОСТ 4234—48). Соль KCl предварительно прокаливают при температуре 120—130 °С в течение 2 ч, а затем растирают в фарфоровой ступке. Затем на аналитических весах с точностью до третьего знака прямо на подложке отвешивают 300 мг KCl. Полученную навеску слегка уплотняют через кальку, после чего образцовый источник считают готовым и измеряют.

Очевидно, полная β-активность, содержащаяся в 300-мг образцовом источнике из хлористого калия, составляет 246 β-расп./мин. Реально скорость счета от этого источника на МСТ-17 и при наличии подложки диаметром около

17 мм составляет 20—50 имп./мин. При такой небольшой счетности необходимо проводить измерения образцового источника при градуировке не менее 20—30 мин для снижения статистической погрешности собственно измерений.

Удобно приготовить серию образцовых источников из KCl от 50 до 500 мг и снять кривую зависимости градуировочного коэффициента от массы навески. При этом в расчетах активности измеряемого препарата используют значение градуировочного коэффициента, которое соответствует массе измеряемой пробы непосредственно на подложке.

При пользовании калиевым образцовым источником следует помнить, что хлористый калий гигроскопичен, и с течением времени образцовый источник выходит из строя. Для сохранности его поверхность следует покрыть слоем густого цапонлака или заклеить тонкой пластикатовой пленкой, в которой невелико поглощение β-частиц.

Эти же предосторожности против «старения» калиевых образцовых источников следует предпринимать и в случае изготовления их в чашках Петри для градуировки кассетных счетчиков.

Градуировка измерительных установок по отдельным радионуклидам. Для градуировки нужны препараты радионуклидов с известными (из паспорта) активностями. Обычно активность этих препаратов слишком велика для того, чтобы можно было с приемлемой точностью отобрать нужную для градуировки долю раствора. Поэтому весь раствор или его определенную часть следует развести 6 н. соляной кислотой до такого объема, чтобы в каждом мл разбавленного раствора было необходимое количество нуклида, например, 200 расп./мин. Затем из разбавленного раствора отбирают по 1 мл раствора в пять стаканов, разбавляют водой до 40—50 мл, вносят 60 мг носителя (на весовую форму) и выделяют его в осадок в виде того химического соединения, которое выделяется из анализируемых проб. Выделение дочернего нуклида нужно производить через некоторое время, так как при разбавлении исходного раствора равновесие могло нарушиться.

Градуировка установок по иттрию-90. Отбирают по 1 мл раствора ^{90}Sr (200 расп./мин . ^{90}Sr и, следовательно, 200 расп./мин ^{90}Y) в пять химических стаканов, разбавляют 1 н. соляной кислотой до 30—40 мл и приливают растворы носителей иттрия и стронция (по 60 мл на весовую форму, то есть на Y_2O_3 и SrO). Затем растворы кипятят для удаления

углекислоты и осаждают безугольным аммиаком гидроокись иттрия, полученный осадок отфильтровывают. Время отделения ^{90}Y от ^{90}Sr записывают. Осадок промывают небольшими (5—10 мл) порциями воды, в которую добавляют несколько капель аммиака (2—3 раза), высушивают на воронке, помещают в тигли, озоляют и прокаливают при температуре 900 °С в течение 30—60 мин. Прокаленные осадки растирают в *тиглях стеклянными палочками и по 40 мг осадка наносят* на стандартные алюминиевые подложки. Смачивают осадки 4—5 каплями спирта, распределяют их равномерно по подложке, высушивают под лампой и измеряют скорость счета от каждого из пяти полученных препаратов. Время измерения и скорость счета записывают. Среднее арифметическое из полученных результатов используют для вычисления коэффициента пересчета установки по ^{90}Y

$$K_Y = \frac{40 \cdot 200}{60N} \exp(\lambda t),$$

где K_Y — коэффициент пересчета для ^{90}Y, расп./мин; N — среднее арифметическое значение из скорости счета, имп./мин; t — время, прошедшее с момента отделения ^{90}Y до момента измерения, мин; λ — постоянная распада ^{90}Y.

Градуировка по стронцию-90. Тотчас после фильтрования гидроокиси натрия стронций осаждают из фильтратов насыщенным раствором карбоната аммония. Осадки отфильтровывают, высушивают, озоляют, прокаливают. По 40 мг осадков помещают на стандартные подложки, смачивают 4—5 каплями спирта и высушивают под лампой.

Измеряют скорость счета от каждого из пяти препаратов и вычисляют среднее арифметическое. Между отделением стронция от иттрия и измерением скорости счета не должно проходить более 2 ч. В этом случае градуировочный коэффициент пересчета вычисляют по формуле

$$K_{Sr} = \frac{40 \cdot 200}{60N}. \qquad (10)$$

Градуировка по равновесной смеси стронция-90 и иттрия-90. Препараты окиси стронция, полученные при проведении работы по градуировке по ^{90}Sr оставляют на 15 сут. пока ^{90}Y не накопится до равновесного количества, и снова измеряют их скорость счета. Коэффициент пересчета вычисляют из соотношения

$$K_{(Sr+Y)} = \frac{40[200(Sr) + 200 \cdot 0{,}98(Y)]}{60N}.$$

Градуировка по стронцию-89. Отбирают по 1 мл раствора активностью 200 расп./мин ^{89}Sr в пять химических стаканов. Приливают раствор железа (~ 5 мг) и титрованный раствор стронция (60 мг на SrO), кипятят несколько минут для удаления углекислоты. Осадки гидроокиси железа осаждают безугольным аммиаком, отфильтровывают и отбрасывают. Дальше поступают как в случае градуировки по ^{90}Sr. Коэффициент пересчета вычисляют по (10).

Так как ^{89}Sr всегда выделяется из проб вместе со ^{90}Sr нужно отградуировать установку так, чтобы можно было измерять активность проб по ^{89}Sr в присутствии ^{90}Sr. Для этого измеряют скорость счета от препаратов, экранированных алюминиевой фольгой толщиной 96 мг/см^2, практически отсекающей β-частицы ^{90}Sr ($E_{макс} = 0{,}6$ МэВ). При этом скорость счета от ^{89}Sr ($E_{макс} = 1{,}5$ МэВ) уменьшится лишь в два раза. Коэффициент пересчета определяют по (10) при измерении N с фольгой, толщиной 96 мг/см^2.

Градуировка по йоду-131. Из разбавленного раствора ^{131}I, содержащего 200 расп./мин в 1 мл, отбирают по 1 мл в пять химических стаканов. Разбавляют 1 н. азотной кислотой и приливают титрованный раствор носителя йода (по 60 мг на весовую форму AgI). Осаждают йодистое серебро, приливая раствор азотнокислого серебра. Осадки отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4, промывают спиртом, высушивают в темноте при температуре 105°С. Осадок (40 мг) помещают на стандартные подложки, смачивают 4—5 каплями спирта и высушивают. Измеряют скорость счета, и среднее из пяти полученных значений используют для вычисления коэффициента пересчета (10).

Так как ^{131}I имеет малый период полураспада, для градуировки измерительной установки по этому изотопу удобнее пользоваться имитатором β-излучения ^{131}I.

Градуировка по цезию-137. Из разбавленного раствора активностью 200 расп./мин ^{137}Cs отбирают по 2 мл (по 400 расп./мин) в пять химических стаканов приливают титрованный раствор носителя цезия (по 60 мг на весовую форму $Cs_3Bi_2I_9$) и выпаривают досуха на кипящей водяной бане. Приливают 10 мл ледяной уксусной кислоты и раствор окиси висмута в йодистоводородной кислоте до полного осаждения цезия. Нагревают на кипящей водяной бане для укрупнения

осадка. Охлаждают и отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4. Промывают 1—2 мл ледяной уксусной кислоты и небольшими порциями эфира. Высушивают в сушильном шкафу и по 40 мг осадка помещают на стандартные подложки. Смачивают 4—5 каплями спирта, высушивают и измеряют скорость счета. Среднее значение (N) используют для вычисления коэффициента пересчета по ^{137}Cs

$$K_{Cs} = \frac{40 \cdot 400}{60N}.$$

Градуировка измерительных установок с помощью образцовых источников стронция-90 + иттрия-90 и цезия-137. *Градуировку измерительных установок для определения содержания* ^{90}Y (стандартная оксалатная методика анализа проб на содержание в них ^{90}Sr и ^{90}Y), можно проводить по тонкому образцовому источнику из равновесного $^{90}Sr + ^{90}Y$.

Используя различия в максимальной энергии β-спектров ^{90}Sr (0,61 МэВ) и ^{90}Y (2,18 МэВ) можно достичь различного ослабления потоков β-частиц от этих изотопов одним и тем же экраном. Слой половинного ослабления в алюминии β-излучения ^{90}Sr составляет около 25 мг/см², а ^{90}Y—150 мг/см².

При экранировке равновесного источника $^{90}Sr + ^{90}Y$ алюминием толщиной в 150 мг/см² поток β-частиц от ^{90}Y уменьшится вдвое, а от ^{90}Sr поглотится почти полностью (уменьшится примерно в 64 раза).

Коэффициент пересчета для ^{90}Y определяют по формуле

$$K_Y = \frac{A_Y}{N_d} \exp\left(-\frac{0{,}693d}{150}\right),$$

где A_Y — активность образцового источника ^{90}Y, расп./мин; N_d — средняя скорость счета от образцового источника, измеренного с алюминиевым фильтром толщиной d мг/см²; (d должно быть близко к 150), имп./мин; 150 — слой полуослабления β-частиц ^{90}Y, мг/см².

Подобную градуировку можно провести для различных геометрических условий измерения с торцовыми счетчиками и использовать для определения активности препаратов Y_2O_3 массой до 50 мг на стандартных подложках. При этом имеет место некоторое самопоглощение излучения в препарате, но для вышеуказанных условий этот эффект будет мал и им можно пренебречь.

Алюминиевый экран при измерениях скорости счета от источника $^{90}Sr + {}^{90}Y$ необходимо располагать как можно ближе к окну торцового счетчика.

Пример. При измерении на радиометрической установке образцового источника $^{90}Sr + {}^{90}Y$ с общей активностью 10 000 расп./мин с алюминиевым фильтром толщиной 150 мг/см^2 получена скорость счета 185,0 имп./мин. Тогда коэффициент пересчета для ^{90}Y будет

$$K_Y = \frac{10\,000}{2 \cdot 185} \exp\left(-\frac{0{,}693 \cdot 150}{150}\right) = \frac{10\,000 \cdot 0{,}5}{2 \cdot 185} =$$

$$= 13{,}5 \text{ расп./имп.}$$

Если скорость счета препарата Y_2O_3, выделенного из проб и измеренного в тех же геометрических условиях, равна 15 имп./мин, то абсолютная активность этого препарата будет $A = 15$ имп./мин $\cdot$ 13,5 расп./имп. $= 202$ расп./мин.

Коэффициент пересчета для цилиндрического счетчика или кассеты счетчиков определяют таким же способом.

Пример. Препарат Y_2O_3, рассмотренный в предыдущем примере, имеющий активность 202 расп./мин; на цилиндрическом счетчике, дает скорость счета $N = 9$ имп./мин.

Коэффициент пересчета для цилиндрического счетчика будет $K_Y = 202/9 = 22{,}4$ расп./имп.

При градуировке установок с торцовыми счетчиками по тонкослойному образцовому источнику из ^{137}Cs градуировочный коэффициент пересчета получают аналогичным образом.

Пример. Активность цезиевого образцового источника $A = 8000$ расп./мин. Скорость счета от него $N = 482$ имп./мин. Тогда $K_{Cs} = 8000/482 = 16{,}6$ расп./имп.

При использовании висмут-йодидной методики получаются образцы с толстым слоем. В этом случае необходимо приготовить образцовый источник с такой же толщиной слоя или ввести поправку на самопоглощение (p). Самопоглощение β-частиц ^{137}Cs в носителе $Cs_3Bi_2I_9$ учитывают с помощью поправок p, зависящих от массы навески на подложке (диаметр 17 мм).

Пример. Для навески $Cs_3Bi_2I_9$ массой $m = 45{,}5$ мг коэффициент $p = 0{,}96$. Отсюда коэффициент пересчета для данной навески равен $K_{Cs} = 16{,}6/0{,}96 = 17{,}3$ расп./имп.

Метод определения бета-нуклидов с помощью анализа кривых распада и кривых ослабления бета-излучения в алюминии. В результате радиохимического анализа определяе-

мый радионуклид (или его дочерний продукт) выделяют вместе с носителем. В выделенном осадке могут присутствовать примеси других радионуклидов. Поэтому возникает необходимость, если не в систематической, то хотя бы в выборочной проверке выделенных с носителем радионуклидов на радиохимическую чистоту. Для ^{90}Y и нуклидов йода это нетрудно сделать снятием кривой распада активности, поскольку для ^{90}Y $T_{1/2} = 60$ ч, а нуклидов йода $T_{1/2} = 8$ сут (^{131}I), $T_{1/2} = 2{,}3$ ч (^{132}I), $T_{1/2} = 20$ ч (^{133}I), т. е. периоды полураспада сравнительно невелики. Для долгоживущего радионуклида цезия ^{137}Cs ($T_{1/2} = 33$ года) этого разумеется, сделать нельзя. В таком случае строят кривую ослабления β-излучения ^{137}Cs в алюминии и по первому слою половинного ослабления проводят идентификацию выделенной радиоактивности.

Определение периода полураспада радиоактивных нуклидов по кривым распада. Для определения периода полураспада необходимо измерять изменение скорости счета препарата со временем.

Препарат помещают в защитный домик радиометрической установки и измеряют скорость счета. Вычитают фон. В зависимости от ожидаемого периода полураспада измерения повторяются через такие промежутки времени, чтобы получить в течение периода полураспада 3—4 значения скорости счета. Например, в случае ^{90}Y препарат нужно измерять в совершенно одинаковом по отношению к счетчику положении через 15 ч до тех пор, пока скорость счета будет оставаться практически постоянной или достигнет фона.

Полученные после вычисления фона значения откладывают на графике в координатах «время—логарифм скорости счета». Если в препарате имеется один нуклид, экспериментальные точки расположатся на прямой.

Период полураспада определяют по отрезку абсциссы, соответствующему уменьшению скорости счета в два раза по сравнению с любой выбранной на оси ординат точкой.

Если через экспериментальные точки не может быть проведена прямая, следует заключить, что в препарате присутствует более одного радиоактивного нуклида.

При наличии в пробе двух радиоактивных нуклидов изменение активности препарата (А) подчиняется уравнению

$$A = a_1 \exp(-\lambda_1 t) + a_2 \exp(-\lambda_2 t),$$

где a_1 и a_2 — активность первого и второго нуклидов соответственно, расп./мин.

Если периоды полураспада нуклидов существенно различны (как в случае изотопов ^{90}Y и ^{91}Y), при достаточно больших значениях t слагаемое, характеризующее распад относительно короткоживущего изотопа (^{90}Y), становится практически равным нулю. В этом случае полулогарифмическая кривая переходит в прямую, наклон которой характеризует изменение счета долгоживущего компонента (^{90}Y). Экстраполируя линейный участок влево до пересечения с осью ординат, находят графически значения $a_2 \exp(-\lambda_2 t)$ долгоживущего радионуклида для каждого момента времени.

Разность $A - a_2 \exp(-\lambda_2 t) = a_1 \exp(-\lambda_1 t)$ наносят на полулогарифмический график и получают прямую, характеризующую распад короткоживущего изотопа.

Для идентификации нуклидов полученные значения периодов полураспада сравнивают с табличными значениями .

Определение максимальной энергии бета-спектра по кривым поглощения. Идентификацию нуклидов можно проводить по максимальной энергии их β-излучения. Если известно, что в препарате находится лишь один нуклид, то максимальную энергию его β-частиц можно определить по слою половинного ослабления (Δ).

В домик счетной установки помещают препарат, измеряют его скорость счета (N_1) и вычитают фон. Затем закрывают препарат алюминиевой фольгой известной толщины d, мг/см^2, (для определения толщины фольги измеряют ее площадь и массу) определяют скорость счета (N_2) и вычитают фон, тогда

$$\Delta = \frac{d}{2}\left(\frac{N_1}{N_1 - N_2}\right).$$

По нему определяют максимальную энергию β-излучения по таблицам**.

Если в препарате находится несколько нуклидов, то отдельные слои половинного ослабления Δ_i определяют из кривой ослабления, так же как периоды полураспада из кривой распада.

5.3. Измерение альфа-радиоактивности

Особенности α-радиоактивности связаны с тем, что α-излучение моноэнергетично, а пробег α-частиц в веществе очень

---

* Сиборг Г. и др. Таблица изотопов. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956.

** Гусев Н. Г. Справочник по радиоактивным излучениям и защите. М.: Медгиз, 1956.

мал (в мг/см²). Это приводит к тому, что тонкослойными источниками α-частиц будут те, у которых толщина менее 1 мг/см². Все источники толще 10 мг/см² должны быть отнесены к числу толстослойных. Для толстослойных источников (препаратов) характерно, что скорость счета от них при прочих равных условиях (эффективность установки, площадь источника и т. д.) зависит только от массовой активности образца.

Аппаратура для альфа-радиометрии. Для измерения α-активности обычно используют сцинтилляционные счетчики. Такие счетчики состоят из сцинтиллятора (сернистый цинк, активированный серебром либо другим металлом), нанесенного тонким слоем на прозрачную подложку (стекло или органическое стекло). Световые вспышки, возникающие в сцинтилляторе (люминофоре) под воздействием α-частиц, преобразуются фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) в электрические импульсы, которые регистрируют обычные пересчетные приборы. По такому принципу построены блок детектирования α-излучения БФЗА2-01 «Брусника» с площадью детектора ~ 200 см². Эффективность регистрации α-частиц с энергией больше 5,15 МэВ равна 40% при фоне 5 имп./мин.

При работе с α-счетчиками необходимо помнить, что светозащитная пленка между источником и люминофором должна либо отсутствовать (пробу помещают в светонепроницаемую кассету), либо ее толщина должна быть значительно меньше пробега α-частиц.

Перед началом работы на α-счетчике необходимо выбрать рабочее напряжение на ФЭУ. С этой целью снимают счетную и фоновую характеристики. Счетная характеристика снимается с тонкослойным α-излучателем (^{239}Pu), помещенным на том же расстоянии от люминофора, на котором будут помещаться измеряемые образцы (по возможности ближе к люминофору). Фон сцинтилляционных α-счетчиков состоит из двух компонентов: шумы ФЭУ и собственный фон счетчика, который обусловлен воздействием на люминофон α-частиц, испускаемых α-радиоактивными ядрами примесей в самом люминофоре, его подложки и подложки источника, а также ядрами радона и его продуктов распада, находящимися в воздухе между люминофором и подложкой источника. Этот компонент фона несильно зависит от напряжения на ФЭУ в отличие от шумов ФЭУ, для которых характерна резкая зависимость от напряжения.

Типичный вид счетчика (кривая 1) и шумовой характеристик (кривая 4) приведен на рис. 17. Однако при плохом качестве используемых ФЭУ их шумы могут лежать в области счета импульсов.

Измерение альфа-активности тонкослойных препаратов. Пробеги α-частиц в веществе составляют всего несколько мг на 1 см^2,поэтому условию тонкого слоя отвечают препараты, толщина которых меньше 1 мг/см^2. Равномерный слой золы с поверхностной плотностью, меньше 1 мг/см^2, создать на подложке очень трудно. Практически этот метод измерения α-активности применяют для определения α-активности жидкостей (с небольшим солевым составом), элюатов (после радиохимического анализа) и фильтров АФА-РМП-20, НЭЛ, ЛФС-1. Для этого непосредственно на подложке выпаривают несколько мл исследуемой жидкости. Подложку с полученным тонкослойным препаратом помещают в стандартное положение под сцинтилляционный датчик на расстояние не более 2—3 мм от поверхности люминофора и определяют скорость счета от препарата N_0. Таким же методом измеряют α-активность фильтров. В случае радиометрии фильтров ФПП-15 следует вводить поправку на поглощение в материале фильтра.

Приготовление тонкослойных образцов. Тонкослойные образцы готовят из активных растворов с небольшим содержанием балластных солей (чаще всего это растворы — элюаты), полученных после радиохимического выделения изотопа из анализируемого материала. Известно несколько методов приготовления тонкослойных образцов: выпаривание активного раствора на подложке (самый распространенный и доступный), электролитическое осаждение и испарение в вакууме. Применяя метод выпаривания, активный раствор наносят на гладкую, хорошо обезжиренную мишень. Материал подложки не должен реагировать с активным раствором. В качестве подложек можно использовать нержавеющую сталь типа 1Х18Н9Т, стекло, алюминий, титан, кварц, платину. Чтобы раствор не растекался и активное пятно имело необходимые форму и размер, на подложку наносят кольцо из цапонлака или вазелина.

Для приготовления лака следует смешать 0,4 г полистирола, 0,1 г парафина, 5 г бензола или растворить крошку плексигласа в дихлорэтане.

Для равномерного распределения активности на подложке необходимо применять смачивающие вещества, в качестве

которых рекомендуют следующие: инсулин (5 частей по объему инсулина (продажного раствора) на 20 частей 2 н. HNO_3 и 100 частей дистиллированной воды), тетраэтиленгликоль, разбавленный дистиллированной водой, альбумин, молочную кислоту, коллодий. Перед активным раствором на подложку предварительно наносят 1—2 капли смачивающего вещества и распределяют стеклянной палочкой по площади.

Активный раствор наносят микропипеткой целиком, частями или в виде мозаики. Если раствор наносят на металлическую подложку, то после сушки образцы можно прокалить на электроплитке для удаления летучих солей. При сушке нельзя допускать кипения и разбрызгивания раствора. Для этого инфракрасную лампу необходимо включать через автотрансформатор и температуру сушки подобрать опытным путем.

Верхний предел количества α-излучателя на мишени определяется самопоглощением в осадке, а нижний предел—уровнем фона, допустимым временем измерения и требованиями точности.

Активность полученного препарата будет

$$A = K_{тонк} \cdot N, \qquad (11)$$

где A — активность препарата, Ки; N — скорость счета от препарата, имп./мин; $K_{тонк}$ — коэффициент пересчета, Ки/(имп./мин) для тонкослойного препарата.

Коэффициент $K_{тонк}$ определяют по формуле

$$K_{тонк} = \frac{1}{2{,}22 \cdot 10^{12} \eta}, \qquad (12)$$

где $2{,}22 \cdot 10^{12}$ — число α-распадов в минуту на Ки; η — эффективность сцинтилляционного датчика, т. е. отношение числа зарегистрированных α-частиц к числу α-распадов, происходящих в образцовом источнике, имп./расп.

Для определения эффективности установки (η) тонкослойный градуировочный α-препарат помещают в стандартное положение под сцинтилляционный датчик и измеряют скорость счета от него ($N_{обр}$), η вычисляют по формуле

$$\eta = \frac{N_{обр}}{A_{обр}}, \qquad (13)$$

где $A_{обр}$ — активность градуировочного препарата, расп./мин; $N_{обр}$ — скорость счета от градуировочного препарата, имп./мин.

Пример. При измерении образцового источника, в паспорте которого указано, что он дает 400 α-распадов в минуту на 4π ($A_{обр} = 400$ расп./мин), определена скорость счета: $N_{обр} = 100$ имп./мин. Подставив это значение в (13), получим

$$\eta = \frac{100}{400} = 0{,}25.$$

Воспользовавшись (12), определим градуировочный коэффициент

$$K_{тонк} = \frac{1}{\eta 2{,}22 \cdot 10^{12}} = \frac{1}{0{,}25 \cdot 2{,}22 \cdot 10^{12}} = 1{,}8 \cdot 10^{-12} \text{ Ки/(имп./мин)}$$

или $K_{тонк} = 4$ *расп./имп.*

Найденное значение $K_{тонк}$ заносят в паспорт установки.

Таким образом, для определения активности тонкослойного препарата необходимо в выбранных условиях измерить скорость счета от него (N), взять из паспорта установки значение коэффициента $K_{тонк}$ и подставить его в (11).

Определение массовой активности (Q в Ки/л или Ки/кг) производят по формуле

$$Q = A\mu/P,$$

где A — активность исследуемого образца, Ки; μ — коэффициент концентрирования; P — масса пробы, кг, или объем пробы, л.

Измерение массовой альфа-активности толстослойных препаратов. Толстослойным считают препарат, толщина которого больше пробега α-частиц в данном веществе. Практически этому условию отвечают препараты из любых зольных остатков и подобных материалов толщиной в 1—2 мм (порядка несколько десятков мг на 1 $см^2$ и более). При определении массовой α-активности толстослойных препаратов, также как и при определении массовой β-активности в толстом слое нет необходимости производить взвешивание навески, потому что скорость счета от препарата (N) пропорциональна его массовой α-активности и не зависит от массы навески.

Приготовление толстослойных препаратов. *Толстослойные* препараты готовят следующим образом: золу тщательно растирают, перемешивают, добавляют ацетон (или спирт), слегка подсушивают и влажную переносят на стандартные мишени (тарелочки). Накрыв калькой, образцы подпрессовывают

для получения ровной поверхности. Из золы одной пробы готовят 3—5 счетных препаратов, по результатам измерений которых определяют среднюю скорость счета.

Определение массовой альфа-активности с помощью тонкослойного образцового источника. Массовую активность толстослойного препарата можно определить из выражения

$$Q = K_{толст} N, \qquad (14)$$

где Q — удельная α-активность препарата, Ки/кг; N — скорость счета от препарата, имп./мин; $K_{толст}$ — коэффициент пересчета, (Ки/кг)/(имп./мин).

Вычисление $K_{толст}$ производят по формуле

$$K_{толст} = 9 \cdot 10^{-7} S \eta \delta, \qquad (15)$$

где $9 \cdot 10^{-7}$ — коэффициент, полученный при теоретическом выводе формулы; S — площадь препарата, см^2; η — эффективность установки, определяемая так же, как и при измерении α-активности тонкослойных препаратов; δ — слой вещества, проходя через который α-частица теряет такую долю своей энергии, что оставшейся энергии оказывается недостаточно, чтобы она могла быть зарегистрирована сцинтилляционным датчиком, мг/см^2.

Величина δ всегда меньше пробега α-частиц в данном веществе и зависит от чувствительности установки, геометрии опыта и энергии α-частиц. Ввиду того, что энергия α-частиц наиболее часто встречающихся α-излучателей имеет не очень большие различия, для данной установки и конкретных условий измерения δ можно считать величиной постоянной и определить экспериментально. Для этого тонкослойный α-источник помещают в то же положение, при котором определяли η, и измеряют скорость счета от него. Затем сверху α-источника кладут алюминиевую фольгу толщиной 1—2 мг/см^2 и определяют скорость счета.

Величину δ вычисляют по формуле

$$\delta = d \frac{N}{N - N_d}, \qquad (16)$$

где N — скорость счета от α-источника, имп./мин; N_d — скорость счета от того же α-источника, покрытого алюминиевой фольгой толщиной d, имп./мин; d — толщина алюминиевой фольги, мг/см^2.

Найденные значения η, δ и площадь S, на которых будут производиться измерения, подставляют в (15) и вычисляют $K_{толст}$*.

Значение коэффициента $K_{толст}$ заносят в паспорт данной установки и используют для вычисления массовой α-активности измеряемого препарата.

Таким образом, для определения массовой α-активности золы, почвы и т. п. последнюю помещают ровным слоем в 1—2 мм на подложку без предварительного взвешивания навески. Площадь подложки не должна превышать площади люминофора. Подложку с навеской пробы помещают под сцинтилляционный датчик и определяют скорость счета от пробы (N). При этом надо, чтобы поверхность толстослойного препарата находилась на уровне размещения тонкослойного препарата при определении η и δ.

Найденное значение скорости счета препарата (N) и коэффициент $K_{толст}$, взятый из паспорта установки, подставляют в (16), по которой вычисляют массовую α-активность исследуемого материала в Ки/кг.

Пример. Скорость счета от тонкослойного образцового препарата ^{239}Pu $N_{обр} = 100$ имп./мин, активность $A_{обр} = 400$ имп./мин.

Скорость счета от этого же препарата, но закрытого алюминиевой фольгой толщиной $d = 2$ мг/см², будет $N_d = 38{,}5$ имп./мин.

Площадь используемых подложек $S = 19$ см².

Тогда по (13)

$$\eta = \frac{N_{обр}}{A_{обр}} = \frac{100}{400} = 0{,}25.$$

По (16)

$$\delta = d\,\frac{N}{N - N_d} = 2\,\frac{100}{100 - 38{,}5} = 5{,}2 \text{ мг/см}^2.$$

---

* Строго говоря, в (15) необходимо подставить δ для материала образца ($\delta_{обр}$, которое определяют по найденному δ для алюминия (δ_{Al}) из соотношения $\delta_{обр} = \delta_{Al}\frac{A_{обр}}{A_{Al}}$ где A_{Al} — атомная масс ^{27}Al, $A_{обр}$ — средняя атомная масса материала образца. Но так как с одной стороны, определить $A_{обр}$, трудно, а с другой — для большинства проб почвы и зольных остатков $A_{обр}$ колеблется в пределах от 23 до 30, то с точностью 10—15% можно принять, что $\delta_{обр} = \delta_{Al}$.

Из (15)

$$K_{толст} = \frac{9 \cdot 10^{-7}}{S\eta\delta} = \frac{9 \cdot 10^{-7}}{19 \cdot 0{,}25 \cdot 5{,}2} = 3{,}6 \cdot 10^{-8} (Ки/кг)/(имп./мин)$$

Значение коэффициента $K_{толст}$ заносят в паспорт установки.

Пример. При измерении препарата золы скорость счета (N) оказалась равной 7 имп./мин. Тогда массовая α-активность золы Q, по (14), будет $Q = K_{толст} N = 3{,}6 \cdot 10^{-8} \cdot 7 = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ Ки/кг золы.

Примечание. Если необходимо определить α-активность препарата промежуточной толщины (порядка нескольких мг на 1 см²), приближенные измерения можно производить по методике для тонкослойного препарата. При этом следует учитывать поправку на самопоглощение α-частиц в веществе навески.

$$p = 1 - \frac{d}{2\delta},$$

где d — толщина навески, мг/см²; δ — величина, определяемая из (16), мг/см².

Для перехода от массовой α-активности золы к массовой α-активности объекта обследования расчет производят по формуле $Q_{об} = \mu Q$, где μ — коэффициент концентрирования.

Расчет активности препарата промежуточной толщины с поправкой на самопоглощение (A_p) нужно производить по формуле $A_{пр} = A/p = A/(1 - d/2\delta)$, где A — α-активность тонкослойного препарата, определяемая по (11), Ки.

Эффективность регистрации α-излучения толстослойного препарата можно оценить по формуле $\eta_{толст} = 1{,}1 \cdot 10^6 S \eta_{тонк} \bar{z}$, где $\eta_{толст}$ — эффективность регистрации, (имп./мин)/(Ки/кг).

Расчет величины $\eta_{толст}$ позволяет только оценить ее величину. Как видно из рис. 17, $\eta_{тонк}$ (кривая 1) и $\eta_{толст}$ (кривая 2 и 3) не пропорциональны друг другу при различных напряжениях. Расчет дает верное значение $\eta_{толст}$ при напряжении, соответствующем плато счетных характеристик тонкослойного и толстослойного источников. При таких напряжениях для большинства α-счетчиков характерна большая скорость счета шумов ФЭУ. При меньших напряжениях расчет дает завышенное значение $\eta_{толст}$ причем степень завышения зависит от напряжения, приложенного к ФЭУ.

Кроме того, для α-счетчиков, у которых люминофор не экранирован алюминиевой фольгой, характерна зависимость

эффективности регистрации от окраски препарата (источника). *Это связано с тем, что препарат играет роль отражателя* света вспышек, возникающих в люминофоре под воздействием α-частиц. Количество света, попадающего на фотокатод ФЭУ, и, следовательно, амплитуда импульсов на аноде ФЭУ зависят от коэффициента отражения света источником. Счетные характеристики для крайних случаев (белый и черный препарат) изображены на рис. 17 (кривые 2 и 3).

Все это приводит к необходимости для точного определения α-активности проб изготовить калибровочные источники разной цветности, с помощью которых снимают счетные характеристики, определяют рабочее напряжение (по критерию $\eta^2/N_ф$), эффективность регистрации и фон установки.

Все данные заносят в паспорт установки.

Определение массовой альфа-активности с помощью толстослойного образцового источника. Удобно определять массовую α-активность препаратов в виде золы, сравнивая ее с толстослойным образцовым источником.

Для градуировки установки образцовый источник готовят следующим образом: в чистую золу вносят определенное количество прокалиброванного раствора того изотопа, который нужно определить (или другого, но с близкой энергией). Для лучшего смачивания и равномерного распределения изотопа добавляют воду, ацетон, спирт. Золу тщательно перемешивают, слегка подсушивают и помещают на алюминиевые подложки (3—5 шт.). Измеряют скорость счета от каждой мишени и берут среднее значение.

Определяют коэффициент пересчета (градуировочный коэффициент установки) $K = Q/N$, где Q — массовая активность толстослойного градуировочного препарата, Ки/г или Ки/кг, N — средняя скорость счета от серии приготовленных толстослойных образцовых источников, имп./мин.

Исследуемую пробу раскладывают также на 3—5 мишеней. Определяют среднюю скорость счета и искомую активность

$$A = K\,(N_{пр} - N_ф), \qquad (17)$$

где A — массовая активность материала препарата, Ки/кг; $N_ф$ — скорость счета фона, имп./мин; $N_{пр}$ — средняя скорость препарата, имп./мин; K — градуировочный коэффициент установки (Ки/кг)/(имп./мин).

Для перехода к активности объекта исследования результаты, полученные по (17), делят на коэффициент концентрирования (озоления и т. д.).

При приготовлении толстослойных образцовых источников необходимо брать золу того же типа и цвета, что и зола исследуемых проб, так как эффективность регистрации, как указано выше, заметно меняется в зависимости от цвета и эффективного атомного номера золы.

Измерения α-активности методом толстослойных препаратов позволяют получить надежные результаты, но при этом необходимо строго соблюдать следующие условия относительных измерений:

1. Образцовый источник готовят из чистой золы с удельной массой и цветом, что и у золы исследуемых проб.

2. Радиоактивный нуклид в образцовых источниках и в исследуемых пробах должен быть одним и тем же.

3. Образцовые источники и счетные образцы, приготовленные для измерения, должны иметь одинаковые размеры.

4. Геометрия измерения образцового источника и измеряемого образца должна быть одинаковой.

Метод введения активности в сцинтиллятор. В последние годы в практику радиометрических измерений биоматериалов все шире входит метод введения активности в сцинтиллятор. Чувствительность метода 10^{-11}—10^{-12} Ки/л для водных растворов урана и полония и 10^{-13} Ки/кг для ^{239}Pu биотканях.

Осадок, содержащий α-излучатель, смешивают со сцинтиллятором в прозрачной цилиндрической кювете в нейтральной среде.

При тщательном перемешивании, частицы сцинтиллятора (детектора) окружают частицы осадка, несущие на себе α-активность. При массе активного осадка 25±15 мг масса сцинтиллятора должна быть около 120 мг. Таким образом, резко сокращается расстояние между детектором и пробой, уменьшается эффект самопоглощения в слое сухого остатка и геометрия регистрации приближается к 4π. Эти преимущества обеспечивают высокую эффективность регистрации α-частиц (90—100%). В качестве сцинтиллятора используют светосостав К-49, К-12, ФС-4. Можно принять любой люминофор на основе ZnS с коротким временем послесвечения, так как от этого времени зависит время выдержки пробы в темноте до начала измерения. Желательно, чтобы активный осадок был белого цвета, поскольку наличие окраски ослабляет световые вспышки. Для приготовления счетного образца в стеклянный (полистироловый) стаканчик, кювету (3), переносят активный осадок и добавляют порошок сцинтил-

лятора. (Однако при больших количествах слой сцинтиллятора перестает быть прозрачным к собственным вспышкам). Все перемешивают в нейтральной среде (спирт, ацетон, вода для равномерного распределения активности в слое сцинтиллятора) и подсушивают, сверху насыпают еще слой сцинтиллятора (100—200 мг) — слой отражателя, увеличивающий эффективность регистрации. После этого образец готов для измерения. Кювету устанавливают на фотокатод ФЭУ (2), предварительно смазав его вазелиновым маслом для лучшего оптического контакта (рис. 5). Фотокатод ФЭУ и измерительную кювету накрывают светонепроницаемым колпаком (1). Выдерживают некоторое время для высвечивания сцинтиллятора и измеряют активность пробы. Подобным образом готовят и фоновую кювету, внося в сцинтиллятор такую же навеску чистой золы.

Применение фотоумножителя с большой площадью фотокатодов позволяет увеличить чувствительность метода.

5.4. Гамма-спектрометрические методы анализа

Физические основы гамма-спектрометрических методов. У радиоактивных нуклидов γ-переходы характеризуются испусканием моноэнергетических γ-квантов с известными квантовыми выходами и временами жизни возбужденных уровней— периодами полураспада. Измеряя энергию и интенсивность испускаемых γ-квантов, а также оценивая период полураспада их отдельных моноэнергетических групп, можно однозначно индентифицировать радионуклиды в изучаемом образце и достаточно точно определить абсолютные значения их активности. *Эти задачи решают* γ-спектрометрические методы анализа с использованием сцинтилляционных или полупроводниковых детекторов.

Наиболее широко применяются сцинтилляционные детекторы на основе монокристалла NaI(Tl) и полупроводниковые Ge-Li детекторы. Достоинство первых — наивысшая эффективность регистрации γ-квантов, обусловленная высокой плотностью вещества $\rho = 3{,}67$ г/см^3, большим эффективным атомным номером $Z_{эф} = 51$ и возможностью использования кристаллов больших размеров до 150×150 мм и более, включая кристаллы с колодцем. Недостаток сцинтилляционных детекторов заключается в неудовлетворительном энергетическом разрешении 8—12% (50—80 кэВ) для γ-квантов ^{137}Cs

с E_γ = 662 кэВ, обусловленном низкой величиной квантового выхода фотоэлектронов (вероятность образования фотоэлектрона при попадании на фотокатод фотоумножителя светового кванта) и статистической природой умножения вторичных электронов. Достоинство Ge-Li детекторов состоит в высоком энергетическом разрешении 4—7 кэВ для γ-квантов ^{60}Co с E_γ = 1332 кэВ, обусловленном практически полным собиранием свободных зарядов, образующихся в результате взаимодействия γ-кванта с веществом детектора. Существенным недостатком детекторов этого типа, особенно с точки зрения измерения слабоактивных проб внешней среды, является низкая эффективность регистрации γ-квантов, обусловленная относительно меньшей плотностью вещества и небольшим эффективным атомным номером и ограниченными размерами доступных Ge-Li детекторов (не выше 70 $см^3$).

Гамма-спектрометрические установки. Они состоят из трех основных частей: детектора (сцинтилляционного или полупроводникового), радио-технической схемы, предназначенной для усиления и формирования сигналов, и многоканального анализатора импульсов. Для краткости такие установки называют сцинтилляционными (полупроводниковыми) γ-спектрометрами. Поскольку устройство, принцип действия и порядок работы с каждым узлом, входящим в γ-спектрометрическую установку, подробно описаны в соответствующих инструкциях, прилагаемых к приборам, то остановимся лишь на некоторых особенностях их совместной эксплуатации, прежде всего для полупроводникового спектрометра.

Для γ-спектрометрического анализа проб внешней среды, имеющих, как правило, низкую удельную активность, используют детекторы типа ДГДК (детектор германиевый, диффузионно-дрейфовый, коаксиальный), которые эксплуатируются при температуре, близкой к температуре жидкого азота (196°С). Конструктивно детектор типа ДГДК выполнен в виде герметичного неразборного блока детектирования — криостата. Кристалл германия установлен на верхнем конце хладопровода и закрыт цилиндрическим кожухом из алюминиевого сплава диаметром 90 мм. Нижний конец хладопровода погружен в сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом. Чтобы предотвратить поступление тепла в объем сосуда за счет теплопроводности наружной оболочки кожуха, блок детектирования устанавливают на горловину сосуда Дьюара через втулку из пенопласта. При исправном блоке

детектирования (не нарушена герметичность блока) доливку азота в сосуд Дьюара типа АСД-16 производят два раза в неделю. Следует соблюдать особую осторожность при погружении хладопровода в сосуд Дьюара после доливки азота. Удары хладопровода о края горловины сосуда приводят к нарушению герметичности сварных швов и выходу детектора из строя. Первый признак потери вакуума криостатом — понижение температуры кожуха, появление на нем пленки или капель влаги, конденсирующихся из воздуха.

В качестве устройства преобразования, усиления и формирования сигнала детектора используют спектрометрическую установку СЭС-2-03 («Лангур»), в качестве анализирующего устройства—любые амплитудные анализаторы. Для полупроводникового спектрометра число каналов анализатора должно обеспечивать масштаб не менее 1,5—2 кэВ/канал. Если используемый анализатор не обеспечивает такого масштаба во всем исследуемом энергетическом диапазоне, то следует применять экспандер — блок БУС 2-06 в установке «Лангур» — и снимать аппаратурный спектр по частям. В качестве сцинтилляционного датчика можно использовать базовый блок детектирования БДБСЗ-1ЕМ («Воря»).

Измерение низкоактивных проб внешней среды предъявляет ряд специфических требований, а именно: низкий уровень фона, необходимость проведения продолжительных измерений, выбор оптимальной геометрии измерений, как правило объемные пробы, и градуировка установки при измерении объемных проб, включая пробы сложной конфигурации и больших объемов.

Снижение фона обеспечивают защитной камерой, в которую помещают детектор и измеряемую пробу. Для уменьшения вклада рассеянного излучения в изучаемых спектрах внутренний объем защитной камеры должен быть возможно большим, а для снижения вклада характеристического излучения от защитного материала камеры при использовании свинца внутреннюю поверхность ее следует облицевать материалом с меньшим атомным номером, например, 1 мм кадмия и 0,2 мм меди. В качестве защитных материалов чаще всего применяют сталь, чугун, свинец. Толщина защиты не менее 5 см для свинца и доходит до 20 см для чугуна. Необходимо, чтобы конструкция камеры обеспечивала «геометрическую» защиту от прострелов фонового γ-излучения через неизбежные каналы и проемы, т. е. геометрия защиты должна быть сплошной.

В качестве примера на рис. 18 показана защитная камера из чугуна для полупроводникового γ-спектрометра. Нижние плиты под сосудом Дьюара представляют собой «теневую» защиту, перекрывающую нижний проем защитной камеры. Открывающаяся или откатывающаяся боковая заглушка обеспечивает доступ внутрь камеры при смене пробы, а также позволяет выдвигать из защитной камеры сосуд Дьюара с ППД для заливки азота. На рис. 19 приведены аппаратурные спектры без защиты (а) и в защитной камере (б), полученные на спектрометре с детектором ДГДК-63А при экспозиции 10 000 с. Применение защитной камеры снижает скорость счета фона в интервале энергии от 600 до 700 кэВ в 37 раз и составляет всего лишь $0{,}35 \cdot 10^{-3}$ имп./(с·кэВ). Для повышения надежности работы установки предусилитель жестко крепят к блоку детектирования, что исключает возможность нарушения контакта в соединительном разъеме при поданном на детектор напряжении смещения.

В сцинтилляционном спектрометре предусилитель или катодный повторитель обычно также монтируют в корпусе сцинтилляционного датчика.

Стабильность и воспроизводимость измерений в условиях большой продолжительности работы обеспечивают как использованием соответствующей современной аппаратуры, например, установки СЭС-2-03 («Лангур») для полупроводниковых γ-спектрометров, так и строгим выполнением всех требований к эксплуатации, указанных в описаниях этих приборов. До начала измерения спектров установка должна прогреться в течение 0,5—1 ч, желательно при рабочей загрузке спектрометрического тракта. Особое внимание следует уделить детектору. Так, в случае сцинтилляционного детектора желательно отобрать ФЭУ, коэффициент усиления которого практически не чувствителен к изменению загрузки на два-три порядка. Необходимо определить время, требуемое для установления стационарного режима ФЭУ и убедиться, что при данной загрузке стационарность имеет место при длительных временах работы. Эти исследования проводят определением положения максимума фотопика на энергетической шкале спектрометра в зависимости от времени работы и от интенсивности падающего на сцинтилляционный детектор γ-излучения, которое меняется при изменении расстояния между детектором и точечным моноэнергетическим γ-источником. В случае полупроводникового спектрометра при длительных измерениях слабоактивных проб блок высокого на-

пряжения БНВ-2-09 в установке «Лангур» целесообразно заменить источником, набранным из сухих батарей. Схема такого источника приведена на рис. 20. Использование такого источника имеет ряд преимуществ по сравнению с блоком БНВ-2-09. Во-первых, отпадает необходимость ежедневного медленного подъема (100 В/мин) напряжения смещения детектора до рабочего уровня. Рабочее напряжение устанавливают при первом включении и после проведения профилактических и ремонтных работ. Все остальное время детектор находится под высоким напряжением. Во-вторых, исключается выход из строя полевого транзистора в головном каскаде предусилителя при внезапном отключении сетевого напряжения. Для источника наиболее удобно использовать батареи 100-ПМЦГ-у-50. Количество батарей определяется рабочим напряжением детектора.

Емкости для сыпучих и жидких проб, применяемые при измерении радиоактивности объектов внешней среды, представлены на рис. 21(I). При измерении проб относительно небольших объемов используют форму цилиндрического стакана (а), а для проб больших объемов — сложную форму, представляющую собой стакан в стакане (б), при этом внутренний пустотелый стакан одевают на детектор, а измеряемая проба окружает детектор равномерным слоем. Последняя, П-образная, форма пробы обеспечивает максимально возможную эффективность регистрации γ-квантов при измерении проб больших объемов (от 0,5 до 10 л). На рис. 21(II) представлена геометрия измерительных чашечек и их размеры.

Для изготовления измерительных емкостей следует применять материалы с низкой активностью: органические материалы, электролитическую медь, углеродистую сталь марки СТ-3, бескалийное стекло марки ЗС-5 и т. д.

Вопросы калибровки γ-спектрометра при измерении объемных проб будут рассмотрены ниже.

Калибровка гамма-спектрометра и расчет активностей нуклидов. Проведение γ-спектрометрического анализа включает два этапа: получение аппаратурного спектра и идентификацию и расчет активностей нуклидов.

Рассмотрим форму аппаратурного спектра на примере спектра моноэнергетического γ-излучения ^{54}Mn (рис. 22). Все приведенные в данном разделе спектры получены на γ-спектрометре с детектором ДГДК-63А, относительная эффективность которого 7,5%, разрешение спектрометра по линии

1332 — 5,8 кэВ. Детектор помещался в защитную камеру (см. рис. 18). Крайний правый максимум амплитудного распределения, который в дальнейшем для краткости будем называть пиком полного поглощения, обусловлен процессами фотоэлектрического поглощения и многократного комптоновского рассеяния с последующим фотопоглощением. Непрерывное распределение, правый край которого на рис. 22 отмечен $E_{к.\,макс.}$ формируется в результате регистрации комптоновских электронов отдачи. Энергия, соответствующая краю комптоновского распределения $E_{к.\,макс.}$ и энергия, соответствующая полному поглощению энергии γ-излучения E_γ, связаны соотношением

$$E_{к.\,макс.} = \frac{E_\gamma}{1 + m_0c^2/2\,E_\gamma} \text{ кэВ},$$

где m_0c^2 — энергия аннигиляционного γ-кванта ($m_0c^2 = 511$ кэВ).

В низкоэнергетической части спектра имеется так называемый пик обратного рассеяния — $E_{ор}$. Это пик обусловлен регистрацией γ-излучения, рассеянного в окружающих кристалл материалах и внутренних стенках защиты. При уменьшении расстояния между детектором и внутренними стенками защитной камеры относительная величина пика обратного рассеяния увеличивается. *Эффект приближения защиты к* детектору виден из рис. 22, где спектр 1 получен в защитной камере, показанной на рис. 18, а спектр 2 получен в той же камере, но поверх препарата была помещена стальная пластина толщиной 20 мм. Энергия, соответствующая максимуму пика обратного рассеяния $E_{ор}$ при регистрации моноэнергетического γ-излучения, равна разности энергий между максимумами пика полного поглощения и края комптоновского распределения. Положение максимума можно вычислить по формуле

$$E_{ор} = E_\gamma - E_{к\,макс.} = \frac{m_0c^2/2}{1 + m_0c^2/2\,E_\gamma} \text{ кэВ}.$$

При $E_\gamma = m_0c^2/2 = 255{,}5$ кэВ, энергия пика обратного рассеяния $E_{ор}$ становится равной максимальной энергии комптоновского распределения $E_{к.\,макс.}$

$$E_{ор} = E_{к.\,макс.} = 127{,}75 \text{ кэВ}.$$

Для энергий γ-излучения $E_\gamma < 255$ кэВ, $E_{ор} > E_{к.\,макс.}$ Это хорошо видно на аппаратурном спектре γ-излучения ^{139}Ce ($E_\gamma = 166$ кэВ), приведенном на рис. 23.

При регистрации γ-излучения, энергия которого E_γ существенно превышает порог образования пар ($2 m_0c^2$), на аппаратурном спектре, кроме пика полного поглощения, появляются два дополнительных пика с энергиями $E_\gamma - m_0c^2$ и $E_\gamma - 2m_0c^2$. В качестве примера на рис. 24 (1) приведен аппаратурный спектр γ-излучения, возникающего при распаде ^{88}Y. Кроме пиков, соответствующих полному поглощению энергии γ-излучения E_{γ_1} и E_{γ_2} (898 и 1836 кэВ), на аппаратурном спектре отчетливо выделяются пики с энергиями $E_{\gamma_2} - m_0c^2$ и $E_{\gamma_1} - 2m_0c^2$. Эти пики обусловлены вылетом из чувствительной области *области* ППД одного или двух аннигиляционных γ-квантов, возникающих в детекторе при образовании электрон-позитронной пары и последующей аннигиляции позитрона, и называются пиками однократной и двукратной утечки соответственно. Вероятность эффекта образования пар, а следовательно, и относительная величина *пиков однократной и двукратной утечки, резко возрастают с* увеличением энергии γ-излучения. Если для энергии 1460 кэВ препарата ^{40}K пики утечки не проявляются на аппаратурном спектре, как видно из рис. 24 (2), то для энергии 1836 кэВ площадь пика двукратной утечки составляет около 8% площади пика полного поглощения.

Для определения энергии γ-излучения, регистрируемого детектором, проводят калибровку энергетической шкалы спектрометра методом многих источников. Его сущность состоит в том, что путем измерения набора излучателей с известной энергией γ-квантов либо одновременно, либо в некоторой последовательности, находят зависимость положения максимумов пиков от энергии соответствующего γ-излучения. Найденная зависимость отображается либо табличо, либо графически. Для увеличения точности калибровки и последующего определения энергии γ-излучения положение максимума пика полного поглощения рассчитывают по формуле

$$M_{макс.} = m + \frac{N_{m+1} - N_{m-1}}{2(2N_m - N_{m+1} - N_{m-1})},$$

где $M_{макс.}$ — положение максимума пика полного поглощения; m — номер канала с максимальным числом импульсов; N_m, N_{m-1}, N_{m+1} — число импульсов, зарегистрированных в каналах m, m—1 и m+1 соответственно.

Калибровку спектрометра в диапазоне энергий 0,06—1,8 МэВ проводят с помощью комплекта образцовых спект-

рометрических γ-источников (ОСГИ). Каждый из них представляет собой металлическое кольцо диаметром 30 мм, шириной 3 мм и толщиной 2 мм, в центре которого в полиэтиленовой пленке упакована капелька аттестованного по активности радиоактивного препарата. Погрешность аттестации ОСГИ составляет 3% при доверительной вероятности 95%.

Калибровку спектрометра удобно проводить с помощью источников, имеющих большое число γ-линий, для которых достаточно хорошо известны схемы распада. К таким радионуклидам можно отнести ^{152}Eu, ^{56}Co, ^{75}Se, а также препараты на основе ^{226}Ra и ^{232}Th в равновесии с продуктами распада. Использование такого источника значительно упрощает калибровку, сводя ее к одноразовому измерению и построению графика или составлению таблицы. Для исключения перегрузок спектрометрического тракта, как при различных калибровках, так и при измерениях проб, общая импульсная загрузка не должна превышать 10^4 имп./с.

Для количественного определения активности нуклида в пробе, в связи с высоким энергетическим разрешением полупроводниковых γ-спектрометров, целесообразно использовать не весь аппаратурный спектр, а только его часть, относящуюся к пикам полного поглощения. Активность i нуклида в пробе рассчитывают по формуле

$$A_i = \frac{S(E_{ki})\,D_{ki}}{n_{ki}\,\varepsilon(E_k)\,t_ж} \text{ расп./(с·проба)}, \qquad (18)$$

где $S(E_{ki})$ — площадь пика полного поглощения γ-излучения i нуклида с энергией E_k имп.; n_{ki} — квантовый выход γ-излучения i нуклида с энергией E_k, квант/расп.; $\varepsilon(E_k)$ — абсолютная эффективность регистрации γ-излучения с энергией E_k в пике полного поглощения, имп./квант; $t_ж$ — «живое» время измерения, с; D_{ki} — коэффициент, учитывающий суммирование γ-квантов, при наличии γ—γ совпадений с γ-излучением энергии E_k.

Значения квантовых выходов n_{ki} приведены в работе*.

Площадь пика полного поглощения определяют по нижеприведенным формулам. Вклад непрерывного распределения в пик полного поглощения рассчитывают методом трапеций, в предположении его линейного изменения в области пика.

---

* Гусев Н. Г., Дмитриев П. П. Квантовое излучение радиоактивных нуклидов. М.: Атомиздат, 1977.

$$S(E_{к})=\sum_{j=l}^{h} N_j - \frac{N_l + N_h}{2}(h - l + 1),\ \text{имп.}, \qquad (19)$$

$$S(E_{к})=\sum_{j=l}^{h} N_j - \frac{h - l + 1}{2m}\left(\sum_{j=l-1}^{l-m} N_j + \sum_{j=h+1}^{h+m} N_j\right),\ \text{имп.}, \qquad (20)$$

где N_i — число отсчетов i канале; l и h — нижний и верхний номера каналов с минимальным числом отсчетов пика полного поглощения соответственно; m — число каналов по обе стороны пика полного поглощения (обычно от 5 до 10).

Вторые члены этих формул представляют собой площадь непрерывного распределения (пьедестала) под пиком полного поглощения энергии $E_к$ (рис. 25).

Более высокая точность определения площади пика обеспечивается (20), но применение этой формулы возможно лишь тогда, когда границы соседних пиков полного поглощения разделяют 5—10 каналов. По (19) и (20) определяют площади отдельных пиков, в которые не вносят вклад другие пики полного поглощения. Примером такого пика может служить пик полного поглощения γ-излучения ^{95}Zr с энергией 724 кэВ (см. рис. 25).

Ниже приведен аппаратурный спектр, изображенный на рис. 25, полученный на цифропечатающем устройстве.

Номер канала	Число импульсов в нем	Номер канала	Число импульсов в нем	Номер канала	Число импульсов в нем
435	7	449	10	463	30
436	13	450	15	464	23
437	11	451	7	465	65
438	10	452	13	466	217
439	9	453	10	467	417
440	13	454	11	468	196
441	54	455	9	469	23
442	106	456	7	470	8
443	63	457	11	471	5
444	22	458	16	472	6
445	8	459	9	473	7
446	9	460	42	474	8
447	6	461	119	475	6
448	11	462	91	476	5

Рассмотрим пример определения площади пика полного поглощения по (19). По графику спектра (рис. 25) определяем границы пика (номера нижнего и верхнего каналов) $l = 439$; $h = 445$. Находим $N_{439} = 9$; $N_{445} = 8$ и производим вычисления

$$S(Zr,\ 724) = \sum_{j=439}^{445} N_j - \frac{N_{439}+N_{445}}{2}(445-439+1) = 275 -$$

$$- \frac{9+8}{2} \cdot 7 = 217 \text{ имп.}$$

В практике часто встречаются случаи, когда два пика полного поглощения полностью не разрешаются и частично накладываются друг на друга, как например пики, обусловленные распадом ^{95}Zr и ^{95}Nb (757 и 766 кэВ) (см. рис. 25). В этом случае также предполагают линейное изменение пьедестала под пиком, но линию непрерывного распределения проводят между краями двойного пика, как показано на рис. 25. При вычислении пьедестала под этими пиками используют значение не N_r, а N_r^b, вычисляемое по формуле

$$N_r^b = N_l - \frac{N_l - N_h}{h - l}(r-l), \text{ имп.} \qquad (21)$$

Кроме этого, предполагают, что в канал N_r вносит равный вклад γ-излучение с энергиями 757 и 766 кэВ. Тогда для пика с энергией 757 кэВ имеем

$$S(Zr,\ 757) = \sum_{j=l}^{r} N_j - \frac{N_l + N_r^b}{2}(r-l+1) - \frac{N_r - N_r^b}{2}. \qquad (22)$$

Согласно рис. 25 и числовым выражениям количества импульсов в каналах (см. с. 273), имеет: $l = 459$; $r = 464$; $h = 471$; $N_l = N_{459} = 9$; $N_r = N_{464} = 23$; $N_h = N_{471} = 5$. В (22) остается неизвестным один член N_r^b. Поэтому необходимо произвести промежуточное вычисление этого члена по (21)

$$N_r^b = N_l - \frac{N_l - N_h}{h - l}(r-l) = 9 - \frac{9-5}{471-459}(464-459) = 7{,}3.$$

Подставим найденные значения в (22) и произведем вычисления

$$S(Zr,\ 757) = \sum_{j=459}^{464} N_j - \frac{9+7{,}3}{2}\,(464-459+1) - \frac{23-7{,}3}{2} = 257 \text{ имп.}$$

Аналогично вычисляют площадь пика для энергии 766 кэВ.

Под абсолютной эффективностью регистрации в пике полного поглощения понимают величину $\varepsilon(E_к)$, определяемую как отношение количества импульсов в пике полного поглощения $S(E_к)$ к числу γ-квантов $N_\gamma(E_к)$, используемых источником γ-излучения за время измерения, в предположении, что поглощение и рассеяние γ-квантов в материале источника отсутствует

$$\varepsilon(E_к) = \frac{S(E_к)}{N_\gamma(E_к)} \text{ имп./квант.} \qquad (23)$$

Если в схеме распада нуклида имеют место γ—γ совпадения, то $\varepsilon(E_к)$ определяется формулой

$$\varepsilon(E_к) = \frac{S(E_к)D_{кl}}{N_\gamma(E_к)} \text{ имп./квант.} \qquad (24)$$

Для получения зависимости $\varepsilon(E)$ применяют ОСГИ и ОРР. Последний аттестуют по удельной массовой активности и, в зависимости от точности аттестации, выпускают двух разрядов: погрешность аттестации первого разряда не более ±3%, второго — не более ±5%. Погрешности приведены для 95% доверительного интервала.

Для изготовления порошкообразных градуировочных препаратов можно использовать кислые растворы изотопов с pH 1—2, в которые для уменьшения адсорбции на стенках сосудов добавляют соответствующие изотопные носители из расчета 1 мг на 1 мл. Удельная активность растворов должна быть определена методом абсолютного счета по возможности в нескольких организациях.

В качестве неактивной среды градуировочного препарата для измерения почв может быть использована высушенная и растертая питьевая сода, для растений — сахарная пудра, для воды — дистиллированная вода и для сухого остатка воды — сода.

Раствор, содержащий изотоп известной активности, вносят в небольшое количество соды (50—150 г), которую затем смачивают ацетоном до насыщения, высушивают и тщательно перемешивают. К полученному таким образом активному препарату постепенно небольшими порциями добавляют соду, каждый раз снова перемешивают смесь до получения градуировочного препарата необходимой активности и массы. Перемешивание препаратов удобно производить в стеклянной банке большого размера с притертой пробкой.

Приготовленный препарат проверяют на равномерность распределения изотопа по всему объему. Несколько одинаковых навесок, отобранных квартованием из различных частей препарата, измеряют на γ-спектрометре на любой радиометрической установке. При удовлетворительном перемешивании относительный разброс активности отдельных навесок не превышает 1—2%. Затем калиброванный препарат помещают в форму для измерений, уплотняют и тщательно закрывают. Все параметры изготовленного препарата заносят в специальный журнал, на этикетке надписывают название изотопа, активность, дату изготовления.

Градуировочные препараты урана изготавливают из химически чистого U_3O_8, практически не содержащего продуктов распада урана за исключением быстро накапливающихся UX_1 и UX_2. Подобные препараты радия изготавливают из равновесной урановой руды (урановой смолки) или жидкого раствора радия. Градуировочные препараты тория обычно приготавливают из «старого» химически чистого тория, в котором существует равновесие между торием и продуктами его распада.

В качестве градуировочного препарата калия часто используют хлористый калий, содержащий 52,5% калия.

Для энергий выше 160 кэВ зависимость $\varepsilon(E)$ в двойном логарифмическом масштабе имеет прямолинейный характер

$$\lg\varepsilon(E) = -b\lg E + C.$$

Кроме энергии γ-излучения абсолютная эффективность регистрации зависит от геометрии измерений (объема измеряемого образца и взаимного расположения источника и детектора). Поэтому для каждой l геометрии измерений необходимо получать экспериментально зависимость абсолютной эффективности регистрации от энергии $\varepsilon_l(E)$. Для препаратов, размеры которых условно можно считать точечными, зависимость абсолютной эффективности от энергии — обозна-

чим ее $\varepsilon_0(E)$ — получается с помощью комплекта ОСГИ. γ-излучатель из набора ОСГИ устанавливают с помощью центрирующего кольца непосредственно на крышку детектора и получают аппаратурный спектр источника. По (23) определяют значение $\varepsilon_0(E_к)$. При снятии зависимости $\varepsilon_0(E)$ и последующем построении графика необходимо помнить, что при распаде ^{22}Na, ^{60}Co, ^{88}Y имеют место γ-γ совпадения. Поэтому значения $\varepsilon_0(E_к)$, определяемые по спектрам этих нуклидов, следует рассчитывать по (24). Зависимость абсолютной эффективности регистрации ε_f (E) от энергии для *l* объемного источника определяют с помощью ОРР следующим образом. Сосуд, предназначенный для измерения образцов, *заполняют ОРР радионуклида с энергией γ-излучения* $E_к$, фиксируют на детекторе центрирующим кольцом и снимают аппаратурный спектр данного источника. Величину $\varepsilon_f(E_к)$ определяют по (23) или (24). Значение $N_\gamma(E_к)$ для ОРР находят по формуле

$$N_\gamma(E_к) = \frac{1}{C} n_к a_0 \exp(-0{,}693\,\Delta t/T)\, m t_ж, \text{ квант},$$

где a_0 — удельная массовая активность ОРР на день аттестации, расп./(с·г) (указана в паспорте источника); m — масса измеряемого раствора, г; $t_ж$ — «живое» время измерения, с; Δt — промежуток времени с момента аттестации ОРР до момента измерения, сут; T — период полураспада нуклида, сут; $n_к$ — квантовый выход γ-излучения нуклида с энергией $E_к$, квант/расп. (указан в паспорте источника); C — коэффициент разбавления исходного раствора.

Разбавление препаратов производят исходя из того, что общая импульсная загрузка спектрометра не должна превышать 10^4 имп./с. Оценку загрузки производят по зависимости полной эффективности регистрации от энергии γ-излучения для ОСГИ из условия

$$N_\gamma(E_к) \leqslant \frac{10^4\, t_ж}{K\, \varepsilon_{c0}(E_к)},$$

где K учитывает уменьшение полной эффективности регистрации при увеличении объема. Для малых объемов K = 1. Для объема 1000 мл $K \simeq 0{,}2$.

Полную эффективность регистрации $\varepsilon_c(E_к)$ определяют выражением

$$\varepsilon_c(E_к) = \frac{S_t(E_к)}{N_\gamma(E_к)} \text{ имп./квант}, \qquad (25)$$

где $S_c(E_к)$ — площадь всего аппаратурного спектра, обусловленного γ-излучением с энергией $E_к$, которая включает в себя площадь пика полного поглощения и непрерывного распределения (имп.); $N_\gamma(E_к)$ — число γ-квантов с энергией $E_к$ испущенных за время измерения ядрами данного радионуклида (квант).

Точность определения ε_l (E) во всем энергетическом диапазоне зависит от количества экспериментально полученных значений $\varepsilon_l(E_к)$. Для точности определения $\varepsilon_l(E_к)$ необходим большой набор ОРР с моноэнергетическим γ-излучением. Однако не всегда есть в наличии требуемая номенклатура ОРР. С потерей точности до 10—20% операцию определения ε_l (E) можно упростить и свести к измерению ε_l (E_1) для одной энергии E_1. Для этого выбирают ОРР с энергией γ-излучения, соответствующей примерно середине измеряемого энергетического диапазона (например, раствор ^{137}Cs и определяют ε_l (E_1) для всех объемных источников. Рассчитывают коэффициент K_l

$$K_l = \frac{\varepsilon_l(E_1)}{\varepsilon_0(E_1)}. \qquad (26)$$

Коэффициент K_l показывает, какую долю эффективность регистрации препарата в форме источника l геометрии составляет от ε_0(E). Это отношение считаем постоянным для диапазона энергий 0,16—2,0 МэВ и объема образцов препаратов, не превышающих 20 мл с точностью не ниже 20%. Тогда (18) преобразуют к виду

$$A_1 = \frac{S(E_{k1})\,D_{k1}}{n_{k1}\,\varepsilon_0(E_к)\,K_l\,t_ж} \text{ расп./с проба.} \qquad (27)$$

В качестве иллюстрации на рис. 26 приведены графики зависимости ε(E) для детектора ДГДК-63А. Здесь показаны кривые для источников из набора ОСГИ и препаратов, объемы которых равны 14, 4, 0,5 мл, измеренных в чашечках, изображенных на рис. 21 (II) а, б, в соответственно.

Градуировка проводилась образцовыми растворами ^{144}Ce (134 кэВ), ^{51}Cr (320 кэВ) и ^{137}Cs (662 кэВ). Пунктиром для объема 14 мл показана зависимость ε_{14}(E), если бы градуировка проводилась только с использованием раствора ^{137}Cs. Максимальное отклонение зависимости ε_{14}(E), построенной на одной опорной точке ε_{14} (662 кэВ) на основании выражения (26), от зависимости ε_{14}(E), построенной по трем опор-

ным точкам (134, 320 и 668 кэВ), в данном случае приходится на область низких энергий и для энергии 160 кэВ составляет 17,5%. С приближением к опорной точке отклонение уменьшается. Кроме того, отклонение уменьшается при уменьшении объема препарата. Из рис. 26 видно, что для объема 0.5 мл зависимости $\varepsilon_0(E)$ и $\varepsilon_{0,5}(E)$ параллельны. Изменение наклона зависимости $\varepsilon_f(E)$ с увеличением объема объясняют влиянием самопоглощения и рассеяния γ-излучения в объеме образца.

Коэффициент D_{ki} в (18), (24), (27) учитывает уменьшение площади пика полного поглощения, соответствующего энергии E_k i изотопа при γ-γ совпадениях. Уменьшение площади происходит за счет эффекта суммирования заряда в детекторе в случаях, когда регистрация γ-кванта сопровождается регистрацией γ-квантов, находящихся с ним в каскаде. Этот эффект заметен и его необходимо учитывать, когда эффективность регистрации совпадающих излучений достаточно высока. При отсутствии γ-γ совпадений коэффициент $D_{ki} = 1$.

Величину D_{ki} определяют по формуле

$$D_{ki} = \frac{1}{1 - \sum_{j=1}^{s} \alpha_{kji}\,\varepsilon_i(E_j)}, \qquad (28)$$

где α_{kji} — доля γ-квантов с энергией E_k совпадающих при распаде i нуклида с γ-квантами энергии E_j от общего числа испускаемых γ-квантов с энергией E_k; $\varepsilon_i(E_j)$ — полная эффективность регистрации γ-излучения с энергией E_j определяемая по (25); S — количество γ-линий, совпадающих с γ-линией E_k.

Величину α_{kji} определяют соотношением

$$\alpha_{kji} = \frac{n^c_{kji}}{n_{ki}},$$

где n_{ki} — квантовый выход γ-квантов с энергией E_k; n^c_{kji} число γ-квантов с энергией E_k, совпадающих с γ-квантами с энергией E_j, на один распад i нуклида.

Величину n^c_{kji} определяют из анализа схемы распада нуклида.

Для двух γ-квантов, возникающих в каскаде (например, при распаде ^{60}Co или ^{46}Sc, (28) преобразуется к виду

$$D_{ki} = \frac{1}{1 - \varepsilon_t(E_j)}. \qquad (29)$$

Пример. Рассмотрим расчет коэффициентов для образцового источника ^{60}Co из набора ОСГИ. Определение коэффициента D (1332) для линии 1332 кэВ сводят к определению полной эффективности регистрации ε_t (1173) γ-излучения с энергией 1173 кэВ и расчету D (1332) по (29). На рис. 27 (а) приведена зависимость ε_t (E) для детектора ДГДК-63А, полученная измерением образцовых источников из набора ОСГИ. По этому графику находим значение ε_t (1173), соответствующее энергии 1173 кэВ — 0,115 имп./квант. После подстановки в (27) находим D (1332) = 1,13. Аналогично находим значение коэффициента D (1173) = 1,12.

Значения коэффициентов D (1173) и D (1332) для препаратов большого объема будут еще меньше отличаться от единицы поскольку с увеличением объема препарата полная эффективность регистрации уменьшается, что видно из рис. 27 (б). Для препаратов объемом 14 мл и 1000 мл значения D (1332) составят соответственно 1,08 и 1,03.

Метод калибровки проб больших объемов. Приготовление калибровочных проб исследуемого вещества, меченного калибровочными радионуклидами — весьма трудоемкая, малоточная операция и в случае изменения какого-либо параметра требует проведения повторных экспериментов. Поэтому особого внимания заслуживает относительно нетрудоемкий расчетно-экспериментальный универсальный метод калибровки проб большого объема*, который позволяет достаточно точно определять активности нуклидов в пробах большого объема и любого известного химического состава. Суть метода заключается в представлении эффективности регистрации в виде произведения двух сомножителей, один из которых является эффективностью по отношению к пробе большого объема при отсутствии самопоглощения $\varepsilon_0(E)$ и зависит только от энергии γ-квантов, а второй представляет собой поправку на самопоглощение $\Theta(\mu)$, зависящую только от линейного коэффициента ослабления

$$\varepsilon(E, \mu) = \varepsilon_0(E)\,\Theta(\mu). \qquad (30)$$

* Дорошенко Г. Г. и др. Спектрометрические методы оценки загрязнения почвы и других сред гамма-излучающими изотопами в районе размещения АЭС. — В кн.: Проблемы обеспечения радиационной безопасности при эксплуатации атомных электростанций. Прага, 1976, т. 2, с. 24.

Такое представление эффективности и сведение зависимости самопоглощения от химического состава пробы, ее плотности и энергии γ-квантов к одному параметру μ, делает метод универсальным, поскольку для любого случая μ пробы и $\Theta(\mu)$ легко рассчитать, а эффективность при отсутствии самопоглощения $\varepsilon_0(E)$ получается однажды с помощью простых модельных экспериментов.

Определение эффективности регистрации для Ge-Li детектора советского производства объемом 90 см^3 и четырех измерительных сосудов (рис. 28) объемом 1,14, 2,11, 3,73 и 8,60 л проводилось моделированием объемных источников с различными μ в диапазоне от 0,005 до 0,38 см$^{-1}$ с помощью хлористого калия (^{40}K) и различных наполнителей (рис. 29). Для представления результатов в аналитическом виде экспериментальные зависимости аппроксимировались теоретическими, полученными точным интегрированием для сферического слоя, которым заменялась реальная проба в виде толстостенного стакана (см. рис. 28). Сферический слой наиболее близок к форме измеряемой пробы и, являясь простой фигурой, позволяет проводить интегрирование в аналитическом виде. Этот слой можно определить тремя параметрами: положением центра, внутренним радиусом r_1 и толщиной Δr. Центр сферического слоя совмещался с эффективным центром детектора «О», координаты которого r_0 определяют экспериментально из условия выполнения закона $1/r^2$. Толщину сферического слоя Δr для всех измерительных сосудов определяют из условия наилучшего согласия экспериментальной зависимости эффективности как функции μ (см. рис. 29) с теоретической эффективностью для сферического слоя

$$H(\mu) = C[1 - \exp(-\mu\Delta r)]/\mu.$$

Оказалось, что минимум квадратов отклонений для всех сосудов достигается при $\Delta r = \Delta r_g$ (см. рис. 28) с точностью выше 5%. Таким образом, Δr можно положить равным геометрической толщине пробы Δr_g, а оставшийся единственный параметр C может быть определен с помощью одного модельного измерения, например, с порошком KCl. Параметр r_1 находят из условия равенства экспериментальных и теоретических значений эффективностей при $\mu = 0$ и $E = E_0 = 1{,}46$ МэВ (^{40}K). Оказалось, что для всех сосудов $r_1 = r_{g_1} + 1$ см с точностью 2,5% и выше.

Можно показать, что существует такая точка $\vec{r}^*$, назовем ее эффективным центром пробы, для которой справедливо равенство

$$\varepsilon(E, \mu) = \frac{K(E, \vec{r}^*)}{K(E_0, \vec{r}^*)} H(\mu), \qquad (31)$$

где $K(E, \vec{r}^*)$ и $K(E_0, \vec{r}^*)$ — эффективности регистрации для точечного источника, находящегося на расстоянии r^* от центра детектора в условиях вакуума, для энергий γ-квантов E и E_0 соответственно; $\varepsilon(E, \mu)$ и $H(\mu)$ — эффективности регистрации для самопоглощающего объемного источника для энергий γ-квантов E и E_0 при прочих одинаковых условиях, включая распределение активности и величину линейного коэффициента ослабления.

Вводя безразмерную функцию $\Theta(\mu) = H(E_0, \mu)/H(E_0, \mu = 0) = H(\mu)/H_0$ — поправку на самопоглощение, получим из (31)

$$\varepsilon(E, \mu) = \frac{K(E, \vec{r}^*)}{K(E_0, \vec{r}^*)} H_0\Theta(\mu). \qquad (32)$$

Учитывая, что при $\mu = 0$, $\Theta(\mu) = 1$, получаем из (32) выражение для эффективности регистрации γ-квантов, испускаемых объемным источником при отсутствии самопоглощения $E_0(E)$

$$\varepsilon(E, \mu = 0) = \varepsilon_0(E) = \frac{K(E, \vec{r}^*)}{K(E_0, \vec{r}^*)} H_0. \qquad (33)$$

Из (32) и (33) имеем приведенное выше выражение (30) для эффективности установки по отношению к объемному источнику

$$\varepsilon(E, \mu) = \varepsilon_0(E)\ \Theta(\mu).$$

В качестве эффективного центра пробы удобно взять середину сферического слоя (см. рис. 28), расположенную на расстоянии h* от торца детектора

$$h^* = r^* - r_0 = \frac{l}{2}(r_{g_2} + r_{g_1}) - r_0 + 1, \text{ см},$$

Это допущение не может привести к ошибке, поскольку, как видно из рис. 30, отношение эффективности $\varphi(E, r) = K(E, r)/K(E_0, r)$ практически не зависит от r ($h = r - r_0$) для γ-квантов с энергией больше 500 кэВ и слабо зависит от r в области меньших энергий, даже для Ge-Li 90 см³. Полученное в достаточно точном приближении выражение для эффективности регистрации в приведенных выше обозначениях имеет вид

$$\varepsilon(E, \mu) = \varepsilon_0(E)\Theta(\mu) + \frac{1}{V}\int_V [\varphi(E, r) - \varphi(E, r^*)]K(E_0, r) \exp[-\mu(r - r_i)]dv, \quad (34)$$

где v — объем пробы.

Если r^* совпадает с эффективным центром пробы, то интеграл обращается в ноль и выражение (34) переходит в (30). Формула (34) была использована для оценки погрешности в $\varepsilon(E, \mu)$, если за эффективный центр детектора принять середину сферического слоя. В табл. 11 приведены погрешности в процентах при расчете $\varepsilon(E, \mu)$ по (30).

Таблица 11

Погрешность (в %) при расчете $\varepsilon(E, \mu)$ по формуле (30)

Энергия E, кэВ	№ сосуда			
	1	2	3	4
	Вакуум			
150	0,95	0,23	0,14	0,06
200	0,71	0,25	0,10	0,05
300	0,47	0,16	0,07	0,04
500	0,43	0,14	0,06	0,03
	Алюминий			
150	4,07	1,88	0,92	0,41
200	3,01	1,31	0,66	0,29
300	1,79	0,80	0,41	0,18
500	0,76	0,40	0,22	0,10

Практические рекомендации. Формула для расчета активности Q имеет вид

$$Q = \frac{0{,}45045\ S_i[\text{имп./мин}]}{n_i[\gamma\text{-квант/расп.}]\varepsilon_0(E)[\text{имп./}\gamma\text{-квант}]\Theta(\mu)}\ \text{нКи/проба},$$

где S_i — площадь под фотопиком, n^1 — квантовый выход. Эффективность при отсутствии самопоглощения определяют по формуле

$$\varepsilon_0(E) = \frac{K(E, r^*)}{K(E_0, r^*)} C\Delta r_g,$$

где константу C находят в свою очередь из выражения

$$C = \frac{H(\mu)\mu}{1-\exp(-\mu\Delta r_g)},$$

где $H(\mu)$ — экспериментально измеренная эффективность для порошка KCl (1 г KCl — 106 γ-квантов в минуту). При этом линейный коэффициент ослабления γ-квантов веществом пробы — порошок KCl — рассчитывают следующим образом

$$\mu_{KCl}(E)[см^{-1}] = \rho[г/см^3]\bar{\mu}_{KCl}(E)[см^2/г] =$$

$$= \frac{P}{V}\frac{A_K\bar{\mu}_K(E) + A_{Cl}\bar{\mu}_{Cl}(E)}{A_K + A_{Cl}} =$$

$$= \frac{P}{V}\frac{39{,}0983\cdot 0{,}0514 + 35{,}453\cdot 0{,}0505}{39{,}0983 + 35{,}453} = 0{,}050867\ \frac{P}{V},$$

где P — масса KCl в сосуде, г; V — объем измерительного сосуда, $см^3$; A_K и A_{Cl} — атомные массы K и Cl соответственно, $\mu(E)$ — массовый коэффициент ослабления. Расстояние между эффективными центрами детектора и пробы r^* находят следующим образом

$$r^* = \frac{1}{2}(r_{g_1} + r_{g_l}) + l, \text{ см}.$$

Эффективность $K(E, r^*)$ определяют экспериментально с помощью набора точечных градуировочных источников, помещаемых на расстоянии $h^* = r^* - r_0$ от торца детектора (рис. 31). Для нахождения r_0 измеряют эффективность для ^{60}Co на расстоянии $h_1 = 5$ см и $h_2 = 15$ см от торца детектора и решают систему двух уравнений $K(E, h_i) = B/(r_0 + h_i)^2$ $(i = 1,2)$. Поправку на самопоглощение $\Theta(\mu)$ определяют из выражения

$$\Theta(\mu) = \frac{H(\mu)}{H_0} = \frac{1-\exp(-\mu\Delta r_g)}{\mu\Delta r_g}.$$

Приведенные конкретные рекомендации и ошибки относятся к случаю, когда $\Delta r_g = \Delta h$, радиус и высота внутреннего стакана измерительного сосуда $r_1 = 46{,}5$ мм и $h_1 = 131$ мм,

что соответствует размерам стандартного советского криостата для Ge-Li детекторов.

Калибровку и расчет активности в случае сцинтилляционного спектрометра производят аналогично. Однако возможности его из-за плохого энергетического разрешения существенно меньше: он пригоден только для анализа проб с небольшим числом разрешенных пиков полного поглощения. Сцинтилляционную спектрометрию применяют обычно для изучения компонентов естественного фона — по характерным пикам: 1,46 МэВ — ^{40}K и по одному пику из уранового (1,76 МэВ — ^{214}Bi) и ториевого (2,62 МэВ — ^{208}Tl) рядов, для изучения долгоживущих продуктов ядерных взрывов в пробах внешней среды и т. д.

Обработка сцинтилляционных гамма-спектров. Трудности, связанные с выделением границ пика полного поглощения (фотопика и подсчетом его площади, породили многочисленные приемы обработки сцинтилляционных γ-спектров. Одним из них является определение высоты пика, а не его площади. Если вершина пика описывается несколькими каналами, то точность такого метода мало отличается от метода измерения площади, поскольку фотопик имеет форму нормального распределения, из свойств которого следует, что величина площади под ним пропорциональна высоте пика. Более того, в сложных спектрах, когда пики не полностью разрешены, определение высоты пика, а не площади дает результат с меньшей ошибкой.

Более точный и, пожалуй, более трудоемкий способ обработки сложных сцинтилляционных γ-спектров — метод разложения спектра на компоненты. Для этого необходимо иметь набор градуировочных парциальных γ-спекторов всех радионуклидов, входящих в изучаемую смесь. Обработку измеренного спектра начинают с наиболее жесткой γ-линии, на которую нормируется соответствующий пик градуировочного спектра. Для этого находят коэффициенты, на которые необходимо умножить градуировочный спектр для совмещения этого пика с аппаратурным. После такой нормировки градуировочный спектр данного радионуклида вычитают из измеренного спектра. Если после этого остается сложный спектр, то процесс вычитания проводят для следующей по величине энергии γ-линии. После указанного разложения сложного спектра на составляющие площади фотопиков можно определить с достаточной точностью. Такой способ обработки не требует знания абсолютной активности радио-

нуклидов при измерении градуировочных γ-спектров. Использование ЭВМ для обработки γ-спектров позволяет реализовать метод наименьших квадратов при разложении сложного γ-спектра на составляющие с использованием библиотеки эталонных γ-спектров отдельных радионуклидов.

Широкое распространение получил так называемый матричный способ обработки γ-спектров. При этом проводят анализ экспериментальных спектров решением систем уравнений, где *исходные данные — количество зарегистрированных* импульсов в энергетических интервалах, на которые разбивается аппаратурный спектр. Каждый интервал находится в области спектра, характерной для того или иного изотопа. Число импульсов, зарегистрированное в данном интервале i, можно рассматривать как сумму

$$N_i = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} A_j \ (i = 1, 2, \ldots, n), \qquad (35)$$

где N_i — скорость счета в данном интервале i за вычетом фона; A_j — активность j изотопа; a_{ij} — скорость счета в i интервале от j изотопа единичной активности; n — количество искомых изотопов.

Решая приведенную систему уравнений матричным способом, получим

$$A_j = \sum_{i=1}^{n} b_{ij} N_i \ (j = 1, 2, \ldots, n),$$

где b_{ij} — элементы *матрицы* $\| b \|$, *обратной матрице* $\| a \|$.

Для решения полученных систем уравнений могут быть привлечены электронные вычислительные машины.

Рассмотрим специфику аналитического метода обработки спектров на примере пробы аэрозолей, содержащей основные долгоживущие радионуклиды глобальных выпадений.

На рис. 32 изображен γ-спектр такой пробы. Стрелками внизу показано разбиение спектра на интервалы. Разложение по интервалам спектра γ-излучения основных долгоживущих радиоизотопов, содержащихся в выпадениях и аэрозолях, показано в табл. 12. Изотопы расположены в порядке увеличения энергии характерного γ-излучения. В скобках указана интенсивность γ-линий в процентах на акт распада.

В γ-излучении смеси долгоживущих радиоактивных продуктов ядерных взрывов отсутствуют интенсивные γ-линии с энергией менее 100 кэВ и более 1000 кэВ. Шкалу спектро-

Таблица 12

Разложение по интервалам спектра гамма-излучения долгоживущих изотопов, присутствующих в выпадениях и аэрозолях, коэффициенты перехода K_j от числа импульсов в характерном фотопике к активности изотопа для детектора NaI(Tl) 63×63 мм

Изотоп	Период полураспада, сут	Интервалы, кэВ/каналы								K_j, $\frac{\text{γ-квант}}{\text{имп.}}$
		1	2	3	4	5	6	7	8	
		105—165 / 11—16	165—375 / 17—37	375—435 / 38—43	435—575 / 44—57	575—705 / 58—70	705—815 / 71—81	815—925 / 82—92	955—1000 / 96—100	
$^{144}Ce+^{144}Pr$	284,3	134(10)	—	—	—	696(1,34)	—	—	—	47
^{141}Ce	32,8	145(49,3)	—	—	—	—	—	—	—	9,5
^{125}Sb	1011	—	176(6,3)	381(1,4)	463(10)	601(18,4)	—	—	—	31
				428(29,6)		607(5,2)				
						636(11,2)				
						672(1,8)				
^{7}Be	53,3	—	—	—	478(10,3)	—	—	—	—	141
^{103}Ru	39,4	—	295(0,26)	—	444(0,36)	—	—	—	—	—
					497(90)	610(5,5)				
					557(0,8)	612(0,12)				
$^{106}Ru+^{106}Rh$	368	—	—	—	512(20,6)	616(0,7)	—	874(0,41)	—	72
						622(10)				
^{137}Cs	11016	—	—	—	—	662(85,1)	—	—	—	23
$^{95}Zn+^{95}Nb$	65,2	—			—	—	760(99,5)	—	—	23
^{54}Mn	313	—	—	—	—	—	—	835(100)	—	25

метра разбивают на 10 интервалов и 8 из них выбирают в качестве рабочих.

Два интервала — второй (165—375 кэВ) и восьмой (955—1000 кэВ) (см. табл. 12), в которых практически отсутствуют линии γ-излучения долгоживущих продуктов деления, используются в качестве проверочных интервалов для контроля наличия в пробе изотопов, неучтенных в матрице. Если количество импульсов, в проверочном интервале окажется выше статистической ошибки, это будет указывать на присутствие в пробе ^{131}I, ^{132}Te, ^{140}La (для первого проверочного интервала) или ^{140}La, ^{59}Fe, ^{65}Zn, ^{60}Co, ^{22}Na (для второго проверочного интервала).

Как следует из табл. 12, имеются изотопы, энергия γ-линий которых близка друг к другу. Такие изотопы не могут быть идентифицированы в результате однократного измерения. К ним относятся ^{144}Ce и ^{141}Ce, а также ^{7}Be, ^{103}Ru, ^{106}Rh. Для определения содержания этих изотопов приходится проводить повторное измерение через промежуток времени, достаточный для заметного изменения количественного состава изотопов изучаемой смеси вследствие радиоактивного распада. Так как наиболее короткоживущими изотопами в этом случае являются ^{141}Ce, ^{103}Ru, ^{7}Be (их периоды полураспада составляют от 1 до 1,5 мес), то второе измерение имеет смысл проводить через 2 мес, но и оно не позволяет разделить такие изотопы, как ^{7}Be, ^{103}Ru, потому что их периоды полураспада и энергии γ-излучения близки. Поэтому вклад γ-излучения ^{103}Ru в четвертый интервал условно приписывают ^{7}Be, а вкладом излучения ^{103}Ru в пятый интервал пренебрегают.

Система уравнений (35) более удобна, если вместо величины активности изотопа рассматривать площадь наиболее характерного для данного изотопа фотопика. Характерным фотопиком для конкретного изотопа считают фотопик, *вызванный наиболее интенсивным γ-излучением этого изотопа.* В этом случае приведенная выше система уравнений преобразуется в систему

$$N_i = \sum_{j=1}^{n} C_{ij} S_j \; (j = 1, 2, \ldots n), \qquad (36)$$

где S_j — площадь характерного фотопика изотопа j в единицу времени; C_{ij} — число импульсов, зарегистрированное в интервале i при измерении изотопа j, у которого площадь характерного фотопика S_j равна единице.

Решая систему уравнений (36) матричным способом, получим

$$S_j = \sum_{i=1}^{n} d_{ij} N_i \, (i = 1, 2, \ldots, n),$$

где d_{ij} — коэффициенты матрицы $\|d\|$, обратной матрице $\|C\|$. Активность изотопа в пробе определяют по формуле

$$A_j = K_j S_j,$$

где K_j — коэффициент перехода от числа зарегистрированных импульсов в фотопике к активности изотопа.

Для расчета коэффициентов C_{ij} прямой матрицы $\|C\|$ экспериментально определим форму аппаратурного спектра для всех исследуемых изотопов. Для этого необходимо иметь источники всех исследуемых изотопов в геометрии измеряемых проб.

Число импульсов за вычетом фона в каждом интервале делят на площадь характерного фотопика, получают строку коэффициентов прямой матрицы.

Таким образом, в каждой строке таблицы прямой матрицы приведено количество импульсов, которое может быть зарегистрировано в соответствующих интервалах при измерении конкретного изотопа, если бы количество импульсов в характерном фотопике для данного изотопа равнялось единице. За площадь характерного фотопика принимают число импульсов за вычетом фона, зарегистрированное в единицу времени в интервале с границами, расположенными на расстоянии полуширины фотопика по обе стороны от максимума. Следует учесть некоторые особенности определения площади характерного фотопика для отдельных изотопов. Так как фотопик излучения ^{144}Ce с энергией 134 кэВ находится в мягкой области спектра и несимметричен, то бывает трудно определить достаточно точно как ширину фотопика, так и положение максимума. Поэтому за площадь характерного фотопика для ^{144}Ce принимают общее количество импульсов за вычетом фона, зарегистрированное за единицу времени в первом интервале. Точно также следует определять площадь фотопика ^{144}Ce при градуировке, то есть при определении коэффициента перехода от количества зарегистрированных импульсов к активности препаратов.

При определении площади характерного фотопика для изотопов, имеющих несколько γ-линий, необходимо вычитать комптоновский вклад от более жестких линий в область ха-

рактерного фотопика. За характерный фотопик ^{125}Sb принимаем суммарный пик линий 428 и 463 кэВ, так как практически эти линии на спектре не разрешаются. При определении площади характерного фотопика ^{125}Sb необходимо вычесть вклад комптоновского распределения от γ-излучения с энергиями 601, 607 и 636 кэВ.

Ручная обработка γ-спектров осуществляется по матрице, составленной однажды для фиксированного интервала времени между двумя измерениями. Прямые и обратные матрицы для изучения глобальных выпадений с помощью датчика с кристаллом NaI(Tl) размером 63×63 мм в защитном домике «Воря» приведены в табл. 13 и 14. При этом интервал времени между первым и вторым измерениями должен быть выдержан с точностью 2 мес±5 сут.

При построении прямой матрицы с фиксированным интервалом времени между первым и вторым измерениями для правой части матрицы используют те же матричные элементы, что и для левой части, но исправленные на распад каждого изотопа за период, равный точно 2 мес. Для проверки наличия равновесия между ^{95}Zr и ^{95}Nb в правой части матрицы коэффициенты, относящиеся к ^{95}Zr с ^{95}Nb не исправляются на распад. Если результаты, полученные для ^{95}Zr с ^{95}Nb (1) отличаются от результатов, полученных для $^{95}Zr+^{95}Nb$ (2) в два раза, то ^{95}Zr находится в равновесии с ^{95}Nb.

Как видно из табл. 13 и 14 такие изотопы как ^{137}Cs ^{95}Zr с ^{95}Nb и ^{54}Mn повторяются дважды. Это сделано для того, чтобы матрицы были квадратными. Разделение цезия и марганца на первый и второй позволяет судить о стабильности работы установки. Если стабильность установки удовлетворительная, то площади фотопиков ^{137}Cs (1) и ^{54}Mn (1) в пределах статистических погрешностей измерений должны равняться площадям фотопиков ^{137}Cs (2) и ^{54}Mn (2). Разделение ^{95}Zr с ^{95}Nb на первый и второй позволяет судить о наличии динамического равновесия между этими изотопами. Равновесие между ^{95}Zr и ^{95}Nb наступает примерно через 300 сут после деления, с этого времени смесь изотопов распадается с периодом полураспада ^{95}Zr равным 65,2 сут.

Последовательность обработки γ-спектров следующая.

1. γ-спектры первого и второго измерений пробы, записанные на лентах цифропечатающего устройства, разбивают по каналам на интервалы: 11—16, 17—37, 38—43, 44—57, 58—70, 71—81, 82—92, 96—100 каналы. Затем подсчитывают

Таблица 13

Прямая матрица для датчика, помещенного в домике «Воря», с кристаллом NaI (Tl) размером 63×63 мм и разрешением 9,5%

Радионуклиды и проверка	Интервалы в каналах														
	11—16	17—37	38—57	58—70	71—81	82—92	11—16	17—37	38—43	44—57	58—70	71—81	82—92	96—100	96—100
	I измерение						II измерение							I изм.	II изм.
^{144}Ce	1,0	0,20	0,02	0	0	0	0,28	0,06	0,01	0	0	0	0	0	0
Проверка (1)	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
^{7}Be	0,22	0,67	1,11	0,01	0	0	0,10	0,31	0,05	0,46	0	0	0	0	0
^{137}Cs (1)	0,23	0,82	0,36	0,06	0,05	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^{95}Zr+^{95}Nb$ (1)	0,23	0,83	0,51	0,15	0,90	0,03	0	0	0	0	0	0	0	0	0
^{54}Mn (1)	0,23	0,87	0,55	0,20	0,34	0,71	0	0	0	0	0	0	0	0	0
^{144}Ce	1	0,18	0,05	0,03	0,02	0,01	0,86	0,16	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0	0
Проверка (2)	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
^{125}Sb	0,55	1,41	1,25	0,55	0,01	0	0,52	1,35	0,60	0,59	0,52	0	0	0	0
^{106}Rh	0,64	1,27	1,28	0,44	0,06	0,06	0,57	1,14	0,14	0,99	0,39	0,05	0,05	0	0
^{137}Cs (2)	0	0	0	0	0	0	0,23	0,82	0,19	0,17	0,96	0,05	0	0	0
$^{95}Zr+^{95}Nb$ (2)	0	0	0	0	0	0	0,23	0,83	0,19	0,33	0,15	0,90	0,03	0	0
^{54}Mn (2)	0	0	0	0	0	0	0,20	0,76	0,14	0,34	0,17	0,29	0,62	0	0
Проверка (1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Проверка (2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Таблица 14

Обратная матрица для датчика с кристаллом NaI(Tl) размерами 63×63 мм и разрешением 9,5% в домике «Воря»

Измерения	Изотопы и проверки / Интервалы в каналах	^{144}Ce	Проверка (1)	^{7}Be	^{137}Cs (1)	$^{95}Zr+^{95}Nb$ (1)	^{54}Mn (1)	^{144}Ce	Проверка (1)	^{125}Sb	^{106}Rh	^{137}Cs (2)	$^{95}Zr+^{95}Nb$ (2)	^{54}Mn (2)	Проверка (1)	Проверка (2)
I	11—16	1,48	—0,22	—0,04	0	0,01	0	—0,49	—0,03	—0,01	0,03	0	0,01	0	0	0
	17—37	0	1,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	38—57	—0,30	—0,40	1,84	0,41	0,01	0,07	0,40	0,15	—0,08	—0,89	0,38	0	0,07	0	0
	58—70	—0,22	—0,62	—0,62	0,91	—0,06	—0,03	—0,03	—0,05	0,03	0,30	—0,13	0	—0,02	0	0
	71—81	—0,17	—0,52	—0,91	—0,37	1,13	—0,08	—0,09	—0,07	0,04	0,44	—0,19	0	—0,03	0	0
	82—92	—0,11	—0,43	—0,80	—0,39	—0,52	1,39	—0,10	—0,06	0,04	0,39	—0,17	0	—0,03	0	0
II	11—16	—1,71	0,12	0,04	—0,02	—0,03	—0,01	1,75	—0,09	—0,02	—0,04	—0,02	—0,02	—0,01	0	0
	17—37	0	0	0	0	0	0	0	1,0	0	0	0	0	0	0	0
	38—43	0,40	—0,64	—1,76	—1,07	0,07	0,04	—0,78	—1,18	2,21	—0,34	—1,05	0,07	0,04	0	0
	44—57	0,37	—0,35	—2,07	—0,89	—0,02	—0,16	—1,04	—0,88	—0,03	2,19	—0,81	—0,02	—0,16	0	0
	58—70	0,26	0,15	0,64	0,35	—0,01	0,02	—0,09	—0,43	—0,41	—0,27	1,38	—0,06	0,02	0	0
	71—81	0,18	0,20	0,97	0,48	0	0,05	0,96	—0,26	—0,37	—0,64	0,28	1,13	0	0	0
	82—92	0,11	0,16	0,88	0,41	0	0,06	0,15	—0,21	—0,18	—0,74	0,17	—0,52	1,68	0	0
I	96—100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
II	96—100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

количество импульсов, зарегистрированное в каждом интервале для первого и второго измерений отдельно.

2. Находят скорость счета в интервалах в минуту за вычетом фона. Для этого количество импульсов в каждом интервале делят на время первого или второго измерения соответственно, из полученных результатов вычитают скорость счета фона в минуту в каждом интервале. Скорости счета в интервалах 38—43 и 44—57 каналы для первого измерения складывают. В дальнейшем при математической обработке по обратной матрице данных первого измерения используют скорость счета в объединенном интервале 38—57 каналы, при обработке данных второго измерения используют скорости счета в двух интервалах (38—43, 44—57) раздельно.

3. Определяют площади характерных фотопиков исследуемых изотопов. Столбец полученных скоростей счета в соответствующих интервалах умножают поэлементно на каждый столбец обратной матрицы. Полученные значения складывают по столбцам с учетом знака, в результате получают площади характерных фотопиков S_j в имп./мин для всех изотопов.

4. Плотность выпадений изотопа на единицу поверхности или концентрацию изотопа в воздухе определяют по формуле

$$A_j = \frac{S_j K_j \exp(\lambda_j T)\, bBh}{M},$$

где A_j — плотность выпадений изотопа в мКи/(км²мес), или концентрация изотопа в воздухе в 10^{-15} Ки/м³; S_j — площадь характерного фотопика в имп./мин; K_j — коэффициент перехода от площади фотопика к активности в расп./мин для полной большой чашечки; λ_j — постоянная распада изотопа; T — промежуток времени между отбором пробы и первым измерением; b — коэффициент перехода от расп./мин к мКи/(км² мес) для выпадений, или 10^{-15} Ки для аэрозолей: для выпадений b = 0,065, для аэрозолей b = 450; B — отношение общей массы золы к массе золы в пробе; h — геометрический коэффициент измерения ($h < 1$); M — количество планшетов (суточных проб выпадений), объединенных в пробе или объем прокачанного через фильтр воздуха, м³.

При расчете концентраций ^{137}Cs, $^{95}Zr+^{95}Nb$ и ^{54}Mn следует пользоваться значениями площадей фотопиков, полученных из столбцов ^{137}Cs (2), ^{54}Mn (2), для ^{137}Cs и ^{54}Mn и столбца $^{95}Zr+^{95}Nb$ — для ^{95}Zr с ^{95}Nb.

При вычислении поправок на распад изотопа за период *от момента отбора пробы до первого измерения* временем отбора пробы считают середину месяца отбора. Промежуток времени между отбором пробы и первым измерением следует выражать в тех же единицах времени, которые использовались при вычислении постоянной распада λ_j изотопа.

Глава 6

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат любого измерения всегда содержит некоторую ошибку. Поэтому в задачу измерения входит не только нахождение самой величины, но также и оценка допущенной при измерении погрешности.

Ошибки измерения делят на систематические и случайные. Систематические ошибки вызываются факторами, действующими одинаковым образом при многократном повторении одних и тех же измерений. Случайные ошибки обязаны своим происхождением ряду причин, действие которых неодинаково в каждом опыте и не может быть учтено. Например, число ядер, распадающихся в исследуемом образце в каждый интервал времени, не является строго постоянной величиной.

Еще один тип ошибок — промахи, источником которых служит недостаток внимания экспериментатора, или помехи, воспринимаемые измерительной аппаратурой. При любом измерении такого рода ошибки должны быть исключены, и *основной способ их устранения — тщательность и внимание* во время работы; почти всегда поможет вскрыть промах повторение измерения другим наблюдателем.

Основное внимание при проведении измерений должно уделяться учету и исключению систематических ошибок, которые в ряде случев могут быть велики.

Если природа ошибки известна, то ее величину можно определить достаточно точно: такие ошибки обычно называют поправками. Примером служат поправки на распад радиоактивного вещества при измерении активности короткоживущих изотопов, поправки на химический выход носителя, поправки при расчетах коэффициентов связи радиометрических установок и т. п.

Более опасны систематические ошибки, о существовании которых не подозревают, хотя их величина может быть зна-

чительной. Для устранения такого рода ошибок в радиохимическом анализе, например, тщательно проверяют на каждом этапе методики химических операций. Один из наиболее надежных способов убедиться в отсутствии таких ошибок — провести измерения интересующей величины другим методом и в иных условиях.

Если все систематические ошибки учтены, результаты измерений все же несвободны от случайных ошибок. Чтобы выявить их, необходимо повторить измерения несколько раз, причем результаты измерений могут несколько отличаться. Возможно общая ошибка имеет различные значения, но каждому из них будет соответствовать разная вероятность, которую подсчитывают с помощью теории вероятности.

Для подавляющего большинства измерений достаточно хорошо выполняется так называемый нормальный закон распределения ошибок или закон Гаусса, согласно которому ошибки измерений могут принимать непрерывный ряд значений; при большом числе наблюдений ошибки одинаковой величины, но разного знака, встречаются одинаково часто; частота появления ошибок уменьшается с увеличением величины ошибки, т. е. большие ошибки наблюдаются реже, чем малые.

6.1. Определение истинного значения измеряемой величины

На практике в огромном большинстве случаев оценкой истинного значения измеряемой величины является среднее арифметическое ($\bar{x}$), определяемое по формуле

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n},$$

где x_i — результаты отдельных измерений (индекс указывает порядковый номер значения); n — число измерений.

Предположим, что Δx — погрешность измерения этой величины. Тогда результат измерений будет отличаться от среднего арифметического значения на величину, не большую, чем Δx, с определенной вероятностью, что записывают следующим образом

$$p[x-\Delta x) \angle x \angle (x+\Delta x)] = a,$$

Вероятность α называется доверительной вероятностью или коэффициентом надежности, а интервал значений от $\bar{x}-\Delta x$ до $\bar{x}+\Delta x$ — доверительным интервалом. Чем большая требуется надежность, тем большим получается доверительный интервал, и наоборот. Следовательно, указание одной только величины ошибки без указания соответствующей ей доверительной вероятности лишено смысла.

Характеристикой разброса для ряда экспериментальных данных, как правило, служит стандартная погрешность или среднее квадратическое отклонение (δ_x)

$$\delta_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i^2-\frac{\left(\sum_{i=1}^{n}x_i\right)^2}{n}}{n-1}}$$

δ_x можно определить также по «размаху» наблюдений

$$\delta_x = \frac{x_{\text{макс.}}-x_{\text{мин.}}}{K},$$

где $x_{\text{макс.}}$ и $x_{\text{мин.}}$ — максимальное и минимальное значение в данном ряде измерений; K — коэффициент, значения которого даны в табл. 15

Таблица 15

Значения коэффициента K

Число измерений	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	—	1,13	1,69	2,06	2,33	2,53	2,70	2,85	2,97
10	3,08	3,17	3,26	3,34	3,41	3,47	3,53	3,59	3,64	3,69
20	3,73	3,78	3,82	3,86	3,90	3,93	3,96	4,00	4,03	4,06
30	4,09	4,11	4,14	4,16	4,19	4,21	4,24	4,26	4,28	4,30
40	4,32	4,34	4,36	4,38	4,40	4,42	4,43	4,45	4,47	4,48
50	4,50	4,51	4,53	4,54	4,56	4,57	4,59	4,60	4,61	4,63
60	4,64	4,65	4,66	4,68	4,69	4,70	4,71	4,72	4,73	4,74
70	4,75	4,77	4,78	4,79	4,80	4,81	4,82	4,83	4,83	4,84
80	4,85	4,86	4,87	4,88	4,89	4,90	4,91	4,91	4,92	4,93
90	4,94	4,95	4,96	4,96	4,97	4,98	4,99	4,99	4,99	5,01
n*	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
K	5,02	5,49	5,76	5,94	6,07	6,18	6,28	6,35	6,42	6,48

* n — число членов в ряду.

Удобство применения стандартной погрешности в качестве основного численного выражения погрешности наблюдений заключается в том, что этой величине соответствует вполне определенная доверительная вероятность $\alpha = 0{,}68$, т. е. примерно в семи случаях из десяти измеряемая величина будет отличаться от среднего арифметического значения меньше, чем на величину стандартной погрешности.

В ряде случаев 68% достоверность не всегда достаточна. Соответствующая доверительная вероятность может быть рассчитана по формуле Гаусса. Так, удвоенной средней квадратической погрешности (2δ) соответствует доверительная вероятность 0,95, утроенной (3δ) — 0,997 и т. д.

Делением абсолютной погрешности на измеряемую величину получают относительную погрешность измерения, которую часто выражают в процентах

$$\delta = \frac{\sigma_x}{x} 100\%.$$

Характеризуя окончательную точность измерений, можно указывать стандартную погрешность среднего арифметического значения $\sigma_{\bar{x}}$

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}.$$

Со стандартной погрешностью среднего арифметического связано правило, определяющее положение значащей цифры в полученном результате измерения.

Положение последней значащей цифры в окончательном результате должно соответствовать положению первой значащей цифры *в величине стандартной погрешности* среднего арифметического значения выборки, деленного на три.

Например. В результате обработки измерений определено, что

$$x = 38{,}554$$

$$\sigma_{\bar{x}} = 1{,}5.$$

Определить положение последней значащей цифры в среднем арифметическом.

Согласно правилу

$$\frac{\sigma_{\bar{x}}}{3} = 0{,}5.$$

Следовательно, окончательно запишем: $x = 38{,}5$.

Необходимо отметить, что все вычисления целесообразно проводить с точностью на порядок выше (т. е. результат вычисления средней арифметической записывается как 38,55).

Если одно из измерений в ряду сильно отличается от остальных, вопрос о том, можно ли его отбросить или нет, решают следующим образом.

Вычислим

$$Z_{\text{макс.}} = \frac{x_{\text{макс.}} - \bar{x}}{\sigma_x \sqrt{\frac{n-1}{n}}}$$

или

$$Z_{\text{мин.}} = \frac{\bar{x} - x_{\text{мин.}}}{\sigma_x \sqrt{\frac{n-1}{n}}},$$

в зависимости от того, максимальное или минимальное значение подвергается проверке.

Затем в табл. 16 *находят* $Z_{\text{табл}}$ *и, если найденное* $Z_{\text{макс.}}$ (или $Z_{\text{мин.}}$) будет $> Z_{\text{табл.}}$, то подозрительный результат можно отбросить.

Таблица 16

Значение критерия $Z_{\text{табл}}$

Число измерений	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	—	—	—	1,41	1,69	1,87	2,00	2,10	2,17	2,24
10	2,29	2,34	2,39	2,43	2,46	2,49	2,52	2,55	2,58	2,60
20	2,62	2,64	2,66	2,63	2,70	—	—	—	—	—

6.2. Нахождение общего среднего значения нескольких выборок

На практике часто возникает задача по оценке общего среднего значения и средней квадратической погрешности при объединении ряда выборок.

Допустим имеется N выборок численностью n_1, n_2..... с соответствующими средними значениями x_1, x_2 .... x_i средними квадратическими погрешностями σ_i,

Первый вариант решения задачи относится к случаю, когда неизвестны численности выборок и средние квадратические погрешности. Тогда все значения рассматриваются как один ряд, и определения необходимых параметров производят по приводимым ранее формулам. Естественно, что этот вариант даст грубое решение, поскольку вынуждает считать точность измерения каждой средней величины одинаковой.

Пример. $x_1 = 10;\ x_2 = 12;\ x_3 = 14.$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{3} \bar{x}_i}{3} = 12{,}0; \qquad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{3} (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{3-1}} = 2{,}0.$$

Таким образом,

$$x = 12{,}0 \pm 2{,}0.$$

Этот метод допустим при невозможности использования более точного или если заранее известно, что численность выборок приблизительно одинакова.

Второй вариант относится к случаю, когда неизвестны средние квадратические погрешности выборок, но известно число наблюдений в них. В таком случае

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \bar{x}_i n_i}{\sum_{i=1}^{N} n_i}, \qquad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (\bar{x}_i - \bar{x})^2 n_i}{\sum_{i=1}^{N} n_i}},$$

Пример. $\bar{x}_1 = 10;\ \bar{x}_2 = 12;\ \bar{x}_3 = 14,$
$n_1 = 20;\ n_2 = 28;\ n_3 = 40.$

$$\bar{x} = \frac{10 \cdot 20 + 12 \cdot 28 + 14 \cdot 40}{20 + 28 + 40} = \frac{1096}{88} = 12.5,$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{2{,}5^2 \cdot 20 + 0{,}5^2 \cdot 28 + 1{,}5^2 \cdot 40}{88}} = \sqrt{\frac{12{,}5 + 7 + 90}{88}} =$$

$$= \sqrt{\frac{222}{88}} = 1{,}58 \cong 1{,}6.$$

Таким образом,

$$\bar{x} = 12{,}5 \pm 1{,}6.$$

Третий вариант относится к случаю, когда известны средние значения и средние квадратические погрешности выборок.

В этом случае

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \bar{x}_i w_i}{\sum_{i=1}^{N} w_i}, \text{ где } w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad \sigma = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^{N} w_i}}$$

Пример.

$$x_1 = 10; \quad x_2 = 12; \quad x_3 = 14;$$

$$\sigma_1 = 4, \quad \sigma_2 = 3, \quad \sigma_3 = 2;$$

$$w_1 = \frac{1}{16} = 0{,}0626,$$

$$w_2 = \frac{1}{9} = 0{,}11,$$

$$w_3 = \frac{1}{4} = 0{,}25,$$

$$\bar{x} = \frac{0{,}0626 \cdot 10 + 0{,}11 \cdot 12 + 0{,}25 \cdot 14}{0{,}0626 + 0{,}11 + 0{,}25} = \frac{5{,}446}{0{,}4226} = 12{,}9,$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{0{,}4226}} = \sqrt{2{,}49} = 1{,}57 \approx 1{,}6.$$

Таким образом

$$\bar{x} = 12{,}9 \pm 1{,}6.$$

Применение приведенных методов допустимо только в тех случаях, когда рассматриваемые выборки принадлежат к одной генеральной совокупности, т. е. когда между средними значениями этих выборок нет достоверной разницы.

Четвертый вариант. Если каждая из объединяемых выборок имеет все характеристики, т. е. x_i, σ_i и n_i, то вычисление общего среднего значения производят по формуле второго варианта, а общей средней квадратической погрешности по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (n_i - 1)\sigma_i^2}{\sum_{i=1}^{N} n_i - N}}.$$

Пример.

$$x_1 = 10;\ x_2 = 12;\ x_3 = 14;$$
$$\sigma_1 = 4;\ \sigma_2 = 3;\ \sigma_3 = 2;$$
$$n_1 = 20;\ n_2 = 28;\ n_3 = 40;$$
$$\bar{x} = 12{,}5$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{19 \cdot 16 + 27 \cdot 9 + 39 \cdot 4}{88 - 3}} = \sqrt{\frac{304 + 243 + 156}{85}} =$$

$$= \sqrt{\frac{703}{85}} = 2{,}86 \approx 2{,}9.$$

Таким образом

$$\bar{x} = 12{,}5 \pm 2{,}9.$$

Этот метод дает наиболее точную оценку. Для определения σ можно воспользоваться и более простой, но менее точной формулой

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \sigma_i^2}{N}}$$

6.3. Определение разницы между средними значениями выборок

Определение разницы между средними значениями двух выборок производят в следующей последовательности.

1. Определяют средние значения

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} x_i}{n_1}; \qquad Y = \frac{\sum_{i=1}^{n_2} y_i}{n_2}.$$

2. Находят квадратические погрешности σ_x и σ_y.
3. Определяют некоторую величину S

$$S = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot \sigma_x^2 + (n_2 - 1)\, \sigma_y^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}}.$$

4. Рассчитывают значение величины $t_{эксп}$ по формуле

$$t_{эксп} = \frac{(\bar{x} - \bar{y})}{S} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}.$$

5. Из теоретических значений $t_{теор}$ при выбранной доверительной вероятности $P = 0{,}05$ (см. ниже) определяют, какое теоретическое значение $t_{теор}$ соответствует полученному значению $t_{эксп}$ при $n = n_1 + n_2 - 2$. Если $t_{эксп}$ больше теоретического, то разницу $\bar{x} - \bar{y}$ считают статистически достоверной

n	$t_{теор}$	n	$t_{теор}$
1	12,706	7	2,365
2	4,303	8	2,306
3	3,182	9	2,262
4	2,776	10	2,228
5	2,571	20	2,086
6	2,447	30	2,042
		∞	1,960

Пример. Дано $\bar{x} = 10$; $\bar{y} = 14$; $s_x = 4$; $s_y = 2$;

$$n_1 = 20;\ n_2 = 40.$$

Определить достоверна ли разница между двумя средними величинами

$$1.\ S = \sqrt{\frac{19 \cdot 16 + 39 \cdot 4}{19 \cdot 39}} = \sqrt{\frac{460}{58}} = \sqrt{7{,}94} = 2{,}82.$$

$$2.\ t = \frac{14 - 10}{2{,}82} \sqrt{\frac{20 \cdot 40}{60}} = 1{,}37 \cdot 1{,}15 = 1{,}57.$$

3. $n = 20 + 40 - 2 = 58$, т. е. лежит между 30 и ∞.

4. Теоретическое значение t для $P = 0{,}05$ численности рассматриваемых выборок лежит между 2,042 и 1,960.

Таким образом, найденное экспериментальное значение *$t = 1{,}57$ будет меньше теоретического, следовательно разница* между средними значениями двух выборок статистически недостоверна, т. е. обе выборки принадлежат одной генеральной совокупности.

6.4. Оценка коэффициента корреляции

Содержание радиоактивных изотопов в объектах внешней среды в общем случае определяется влиянием многих факторов, но на практике всегда можно выделить одно основное звено, предопределяющее уровни загрязнения следующего. Например, содержание ^{90}Sr в молоке зависит в основном от содержания этого изотопа в корме, хотя определенную роль

могут играть и иные факторы. Мерой связи между признаками является коэффициент корреляции (ρ).

Значение ρ всегда заключено между +1 и —1. Если сравниваемые величины независимы, то ρ будет близко к нулю. Чем теснее связаны между собой исследуемые величины, тем ρ будет ближе к +1 (прямая связь) или —1 (обратная связь, т. е. с увеличением одного значения второе — уменьшается). Для ориентировочного и быстрого определения коэффициента корреляции удобно пользоваться методом Кендала.

Пример. Получены следующие результаты по концентрации ^{90}Sr в выпадениях и молоке для контрольных точек в области.

Стронций-90 в выпадениях, мКи/(км² мес)	Стронций-90 в молоке, пКи/л
1,5	36
1,2	34
1,6	44
1,4	40
1,6	40
1,2	32
1,0	30
1,8	46
1,5	42

Для ориентировочной оценки коэффициента корреляции (ρ) производим следующие операции.

1. Располагаем имеющиеся два ряда результатов наблюдений x и y в возрастающем порядке, например по данным выпадения ^{90}Sr.

x, мКи/(км² мес)	y, пКи/л
1,0	30
1,2	32
1,2	34
1,4	40
1,5	36
1,5	42
1,6	40
1,6	44
1,8	46

2. *Определяем некоторую величину* P, *для чего подсчитываем* во втором ряду (y) число последующих наблюдений,

величины которых больше выбранного числа. Подсчет производим по порядку. Первым стоит наблюдение с величиной 30. Больше этой величины будут все восемь значений. Затем следует наблюдение с величиной 32. Больше этой величины все оставшиеся семь наблюдений. Таким образом определяем значения до последнего правого наблюдения.

Величину P определяют с помощью суммирования всех полученных цифр: $P = 8 + 7 + 6 + 3 + 4 + 2 + 2 + 1 + 0 = 33$.

3. Коэффициент корреляции находят по формуле

$$\rho = \frac{2P}{0{,}5\,n\,(n-1)} - 1,$$

где n — количество отдельных значений сравниваемых величин.

Определим ρ

$$\rho = \frac{66}{0{,}5 \cdot 9 \cdot 8} - 1 = 0{,}83.$$

Проведенная оценка показала, что между двумя сравниваемыми явлениями наблюдается положительная корреляция.

Данный метод дает возможность лишь оценить величину коэффициента корреляции. Для того, чтобы определить его точное значение необходимо произвести вычисления по формуле

$$\rho = \frac{\sum_{i}^{n} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2}}.$$

Определенное по этой формуле значение ρ для рассматриваемого примера будет равно 0,92, т. е. несколько выше значения, полученного по методу Кендала.

Получив какую-либо величину ρ, еще нельзя говорить о *наличии связи между двумя рядами. Для определения наличия* или отсутствия этой связи необходимо сравнить полученное экспериментальное значение $\rho_{эксп}$ с теоретическим значением $\rho_{теор}$, которое зависит как от числа наблюдений, *так и от выбранной доверительной вероятности* (*табл.* 17).

Если в результате вычислений получено такое значение $\rho_{эксп}$, которое по абсолютной величине превосходит $\rho_{теор}$ из табл. 17, то случайные величины x и y считают зависимыми. *Обычно в гигиенических исследованиях P принимают* равным 0,05.

Сравнивая полученные в примере значения $\rho = 0{,}92$ (0,87), находим, для $f = 9 - 2 = 7$ и $P = 0{,}05$, $\rho_{теор} = 0{,}67$, т. е. между рассмотренными величинами наблюдается положительная связь.

Таблица 17

Значение $\rho_{теор}$ для различного числа наблюдений и доверительной вероятности $P = 0{,}05$ и $P = 0{,}01$

f*	0,05	0,01	f	0,05	0,01	f	0,05	0,01
1	0,997	1,000	11	0,553	0,684	25	0,381	0,487
2	0,950	0,990	12	0,532	0,661	30	0,349	0,449
3	0,878	0,959	13	0,514	0,641	35	0,325	0,418
4	0,811	0,917	14	0,497	0,623	40	0,304	0,393
5	0,754	0,875	15	0,482	0,606	45	0,288	0,372
6	0,707	0,834	16	0,468	0,590	50	0,273	0,354
7	0,666	0,798	17	0,456	0,575	60	0,250	0,325
8	0,632	0,765	18	0,444	0,561	70	0,232	0,302
9	0,602	0,735	19	0,433	0,549	80	0,217	0,283
10	0,576	0,708	20	0,423	0,537	90	0,205	0,267

* $f = n - 2$, где n — число парных наблюдений.

6.5. Нахождение уравнения регрессии

Количественную связь между признаками описывают уравнениями регрессии. Поэтому, установив корреляции между сравниваемыми рядами, следует найти вид уравнения.

В общем случае линии регрессии являются кривыми, вид которых отражает ту или иную закономерность, связывающую *признаки между собой.*

Ограничимся распространенным случаем, когда причинная связь между признаками описывается прямой линией, т. е. случаем линейной регрессии.

В общем виде уравнение выглядит следующим образом

$$y = a + bx.$$

Задача заключается в определении коэффициентов a и b по имеющимся парам значений x—y.

Для этого рассчитывают

$$\sum_{i=1}^{n} x_i;\ \sum_{i=1}^{n} y_i;\ \sum_{i=1}^{n} x_i^2;\ \sum_{i=1}^{n} x_i y_i,$$

где n — число пар x — y. Затем составляют систему уравнений

$$\text{I} \quad \sum_{i=1}^{n} y_i = na + b \sum_{i=1}^{n} x_i,$$

$$\text{II} \quad \sum_{i=1}^{n} x_i y_i = a \sum_{i=1}^{n} x_i + b \sum_{i=1}^{n} x_i^2 .$$

Найденные из этой системы уравнений значения a и b подставляют в исходное уравнение.

Пример. Рассмотрим приведенную выше задачу о ^{90}Sr в выпадениях и молоке.

1. Составляем расчетную таблицу (табл. 18).

2. Составляем уравнения $9a + 12{,}8b = 344$ и $12{,}8a + 18.7b = 499{,}4$.

3. Решая уравнения, находим $a = 12{,}0$; $b = 18{,}5$.

Таблица 18

Расчетная таблица для нахождения корреляционных отношений

x	y	x^2	xy
1,0	30	1,00	30
1,2	32	1,44	38,4
1,2	34	1,44	40,8
1,4	40	1,96	56,0
1,5	36	2,25	54,0
1,5	42	2,25	63,0
1,6	40	2,56	64,0
1,6	44	2,56	70,4
1,8	46	3,24	82,8
$\Sigma = 12{,}8$	$\Sigma = 344$	$\Sigma = 18{,}70$	$\Sigma = 499{,}4$

Таким образом, уравнение регрессии имеет вид $y = 12{,}0 + 18{,}5x$. Квадратическую погрешность уравнения регрессии σ_{xy} рассчитывают следующим образом

$$\sigma_{xy} = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n}},$$

где Δ определяется как разность между экспериментальными и расчетными (полученными из уравнения) значениями y, т. е.

$$\Delta = y_{эксп} - y_{теор.}$$

Определим σ_{xy} для рассматриваемого случая. Составим расчетную таблицу (табл. 19).

Таблица 19

Расчетная таблица определения σ_{xy}

$y_{эксп}$	$y_{теор}$	$\Delta = y_{эксп} - y_{теор}$	Δ^2
30	30,5	—0,5	0,25
32	34,2	—2,2	4,84
34	34,2	—0,2	0,04
40	37,9	+2,1	4,41
36	39,7	—3,7	13,69
42	39,7	+2,3	5,29
40	39,7	—1,6	2,56
44	41,6	+2,4	5,76
46	45,3	0,7	0,49
			$\Sigma\Delta^2 = 37{,}33$

Таким образом

$$\sigma_{xy} = \sqrt{\frac{37{,}33}{9}} = 2{,}04.$$

Большинство изложенных в настоящем руководстве методик на протяжении последнего десятилетия успешно использовалось в работе санитарно-гигиенических учреждений. Надежные результаты, полученные при применении этих методов, позволяют рекомендовать их для широкого практического использования в случае загрязнения радионуклидами объектов окружающей среды и поступления их в организм человека. Однако данное руководство не претендует на исчерпывающую полноту.

Авторы заранее выражают благодарность за все пожелания и замечания, направленные на улучшение книги.

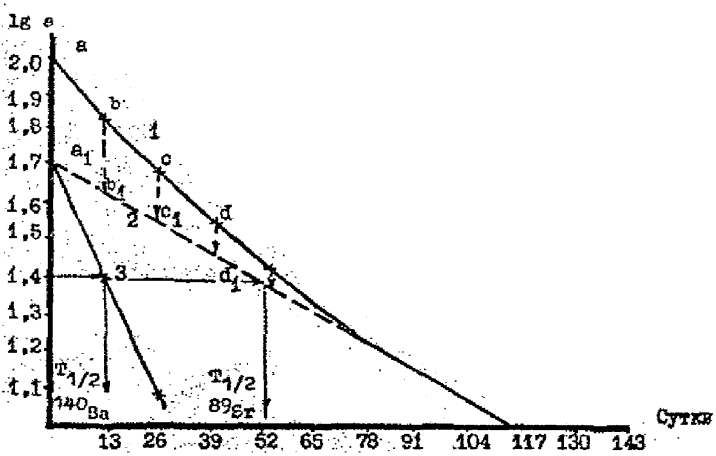


Рис. 1. Кривая распада и ее графический анализ:
1 – препарата, содержащего два радионуклида; 2 – долгоживущего радионуклида (^{89}Sr); 3 – короткоживущего радионуклида (^{140}Ba)

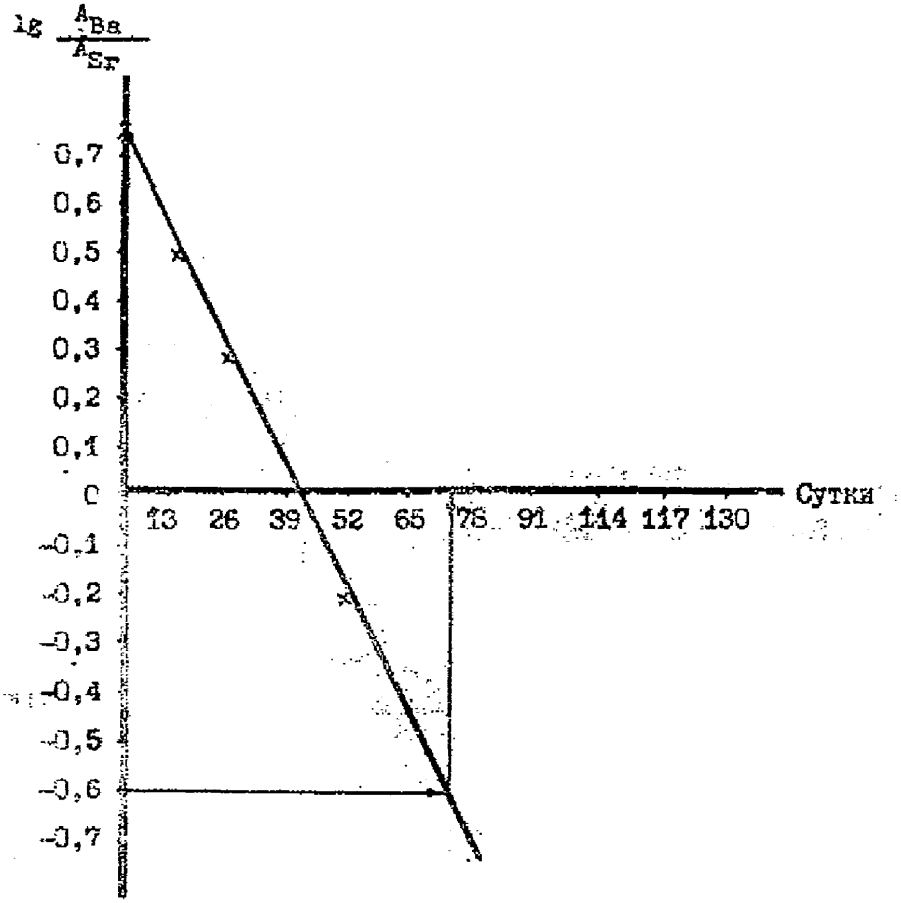
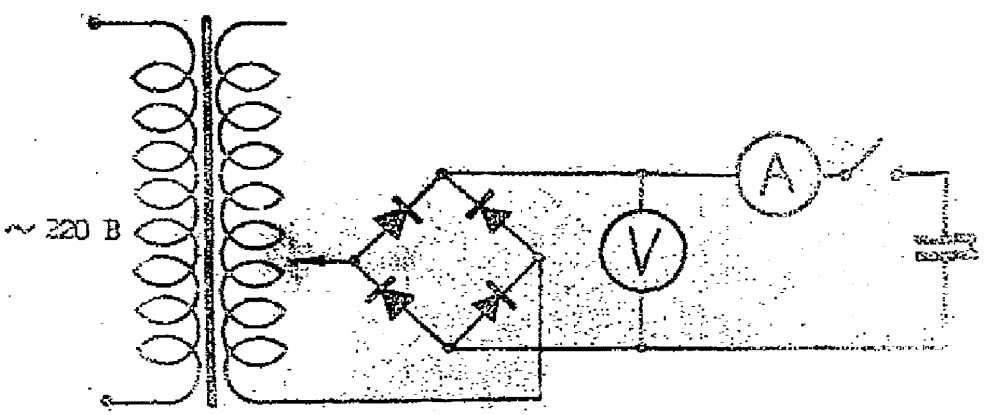


Рис. 2. Изменение отношения активностей ^{140}Ba и ^{89}Sr со временем



Электрическая схема установки для электролиза

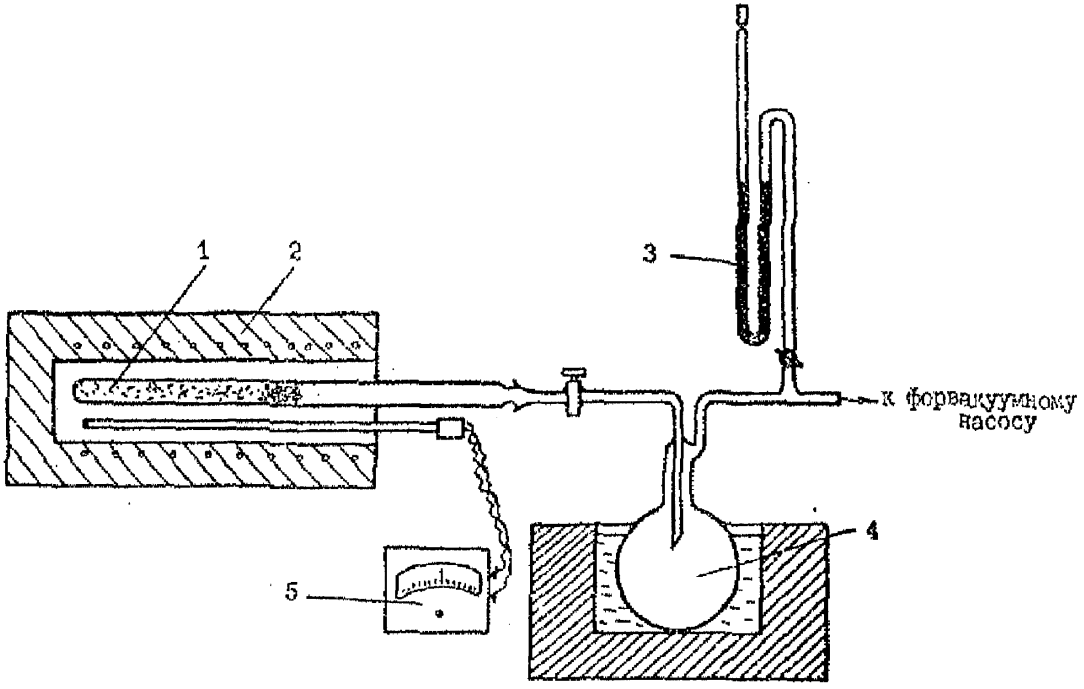


Рис. 4. Схема прибора для активации катализатора:

1 – пробирка с катализатором; 2 – муфельная печь; 3 – манометр; 4 – ловушка с жидким азотом; 5 – термопара

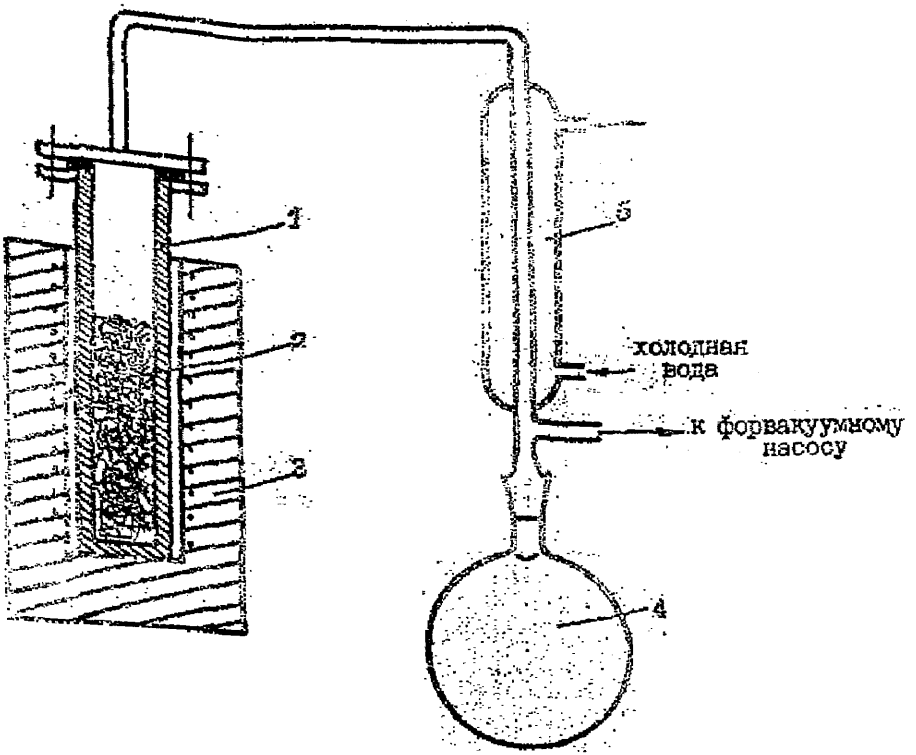


Рис. 5. Аппарат для обугливания исследуемого материала
1 – реактор; 2 – исследуемый образец; 3 – шахтная печь; 4 – колба для сбора летучих продуктов; 5 – холодильник

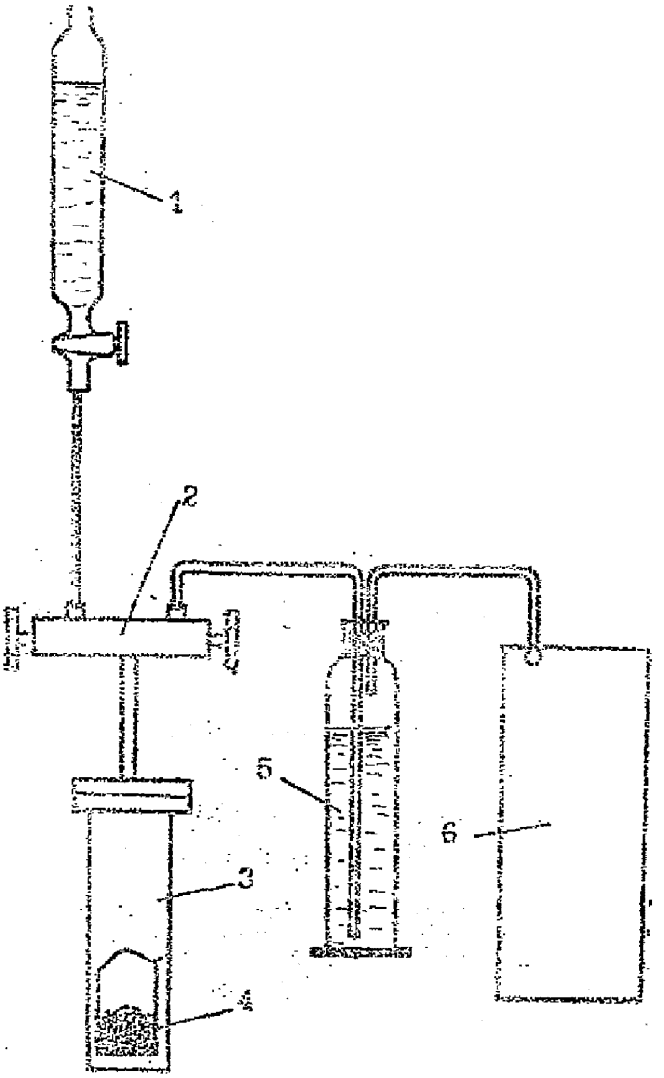


Рис. 5. Схема установки для разложения карбида лития и получения ацетилена:

1 – воронка с 10% раствором соляной кислоты; 2 – крышка с двумя отводами; 3 – реактор; 4 – карбид лития; 5 – поглотитель с водным раствором хлорного железа, хлорной меди и соляной кислоты для очистки ацетилена от примесей фосфорных и серных соединений; 6 – пластикатовая емкость для сбора ацетилена

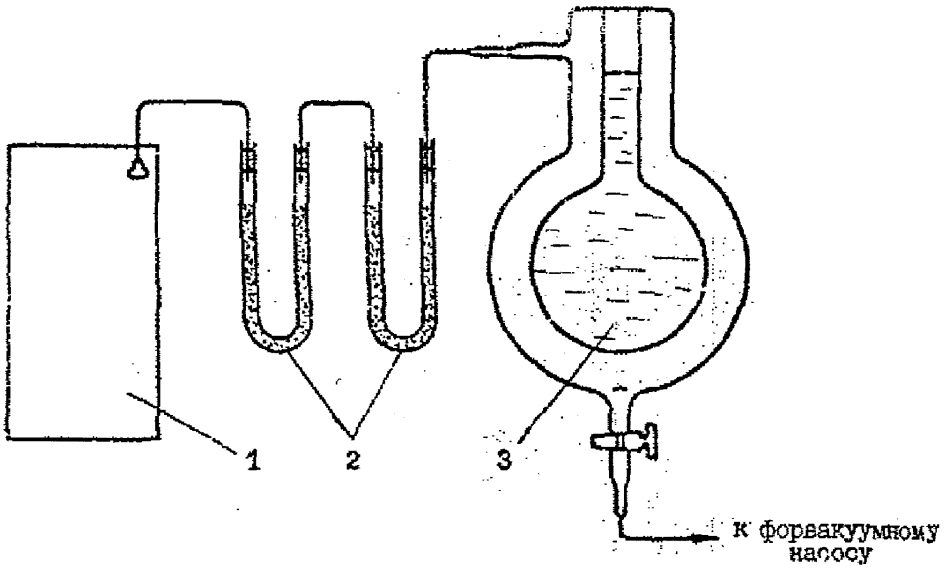


Рис. 7. Схема очистки ацетилена:

1 – емкость с очищаемым ацетиленом; 2 – ловушки для вымораживания ацетилена; 3 – жидкий азот

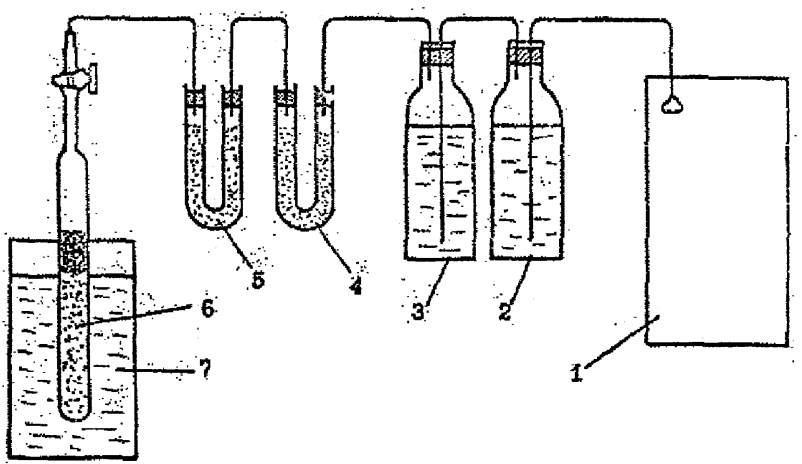


Рис. 8. Схема синтеза бензола:

1 – поливинилхлоридная емкость с ацетиленом; 2 – ловушка с раствором антрахинон-β-сульфокислоты, едкого калия и гидросульфита натрия для поглощения кислорода; 3 – ловушка с раствором 30% хлорного железа, 30% хлорной меди и концентрированной соляной кислоты для поглощения фосфорных, серных соединений; 4, 5 – ловушки с пятиокисью фосфора и гидратом окиси калия (для окончательной осушки ацетилена); 6 – кварцевая пробирка с катализатором; 7 – емкость с охлаждающей водой

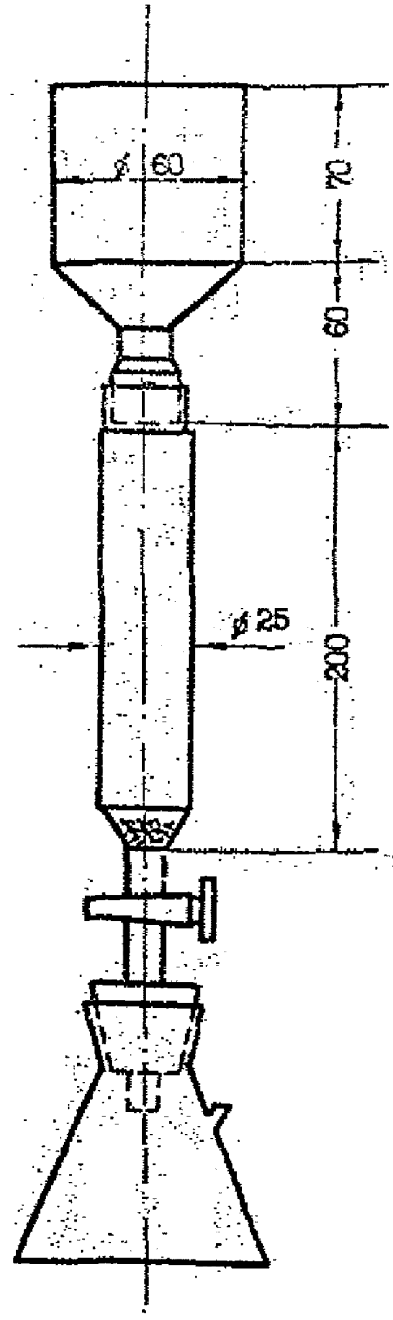


Рис. 9. Колонка для определения ^{131}I

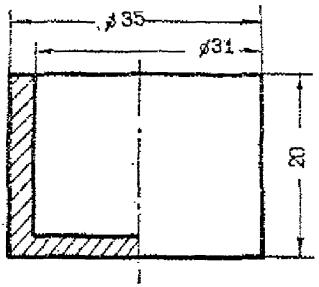


Рис. 10. Счетная кювета

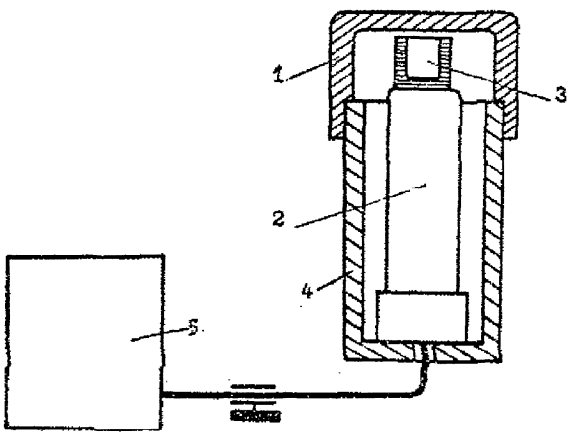


Рис. 11. Схема измерения активности препарата ^{239}Pu:

1 – крышка корпуса УСС-1; 2 – фотоумножитель ФЭУ-19;
3 – счетная кювета; 4 – блок фотоумножителя УСС-1;
5 – установка "Волна"

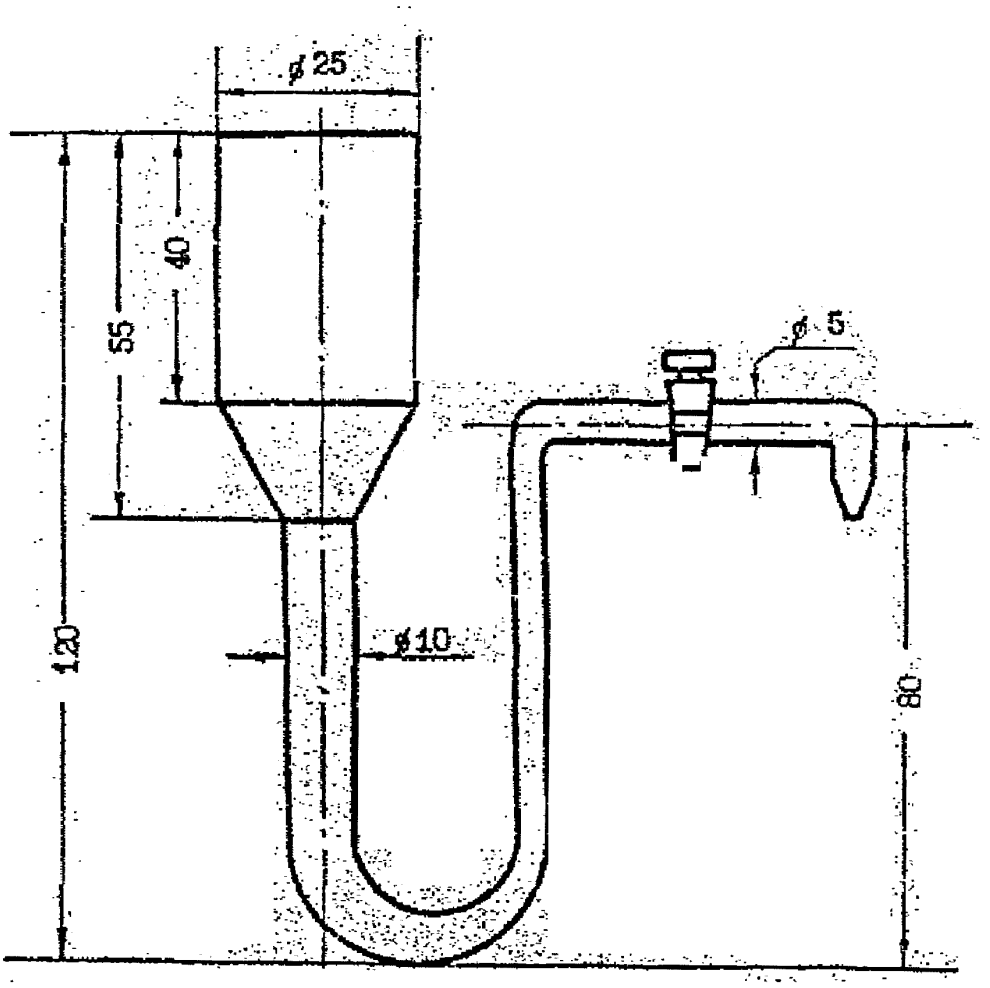


Рис. 12. Колонка для определения ^{239}Pu

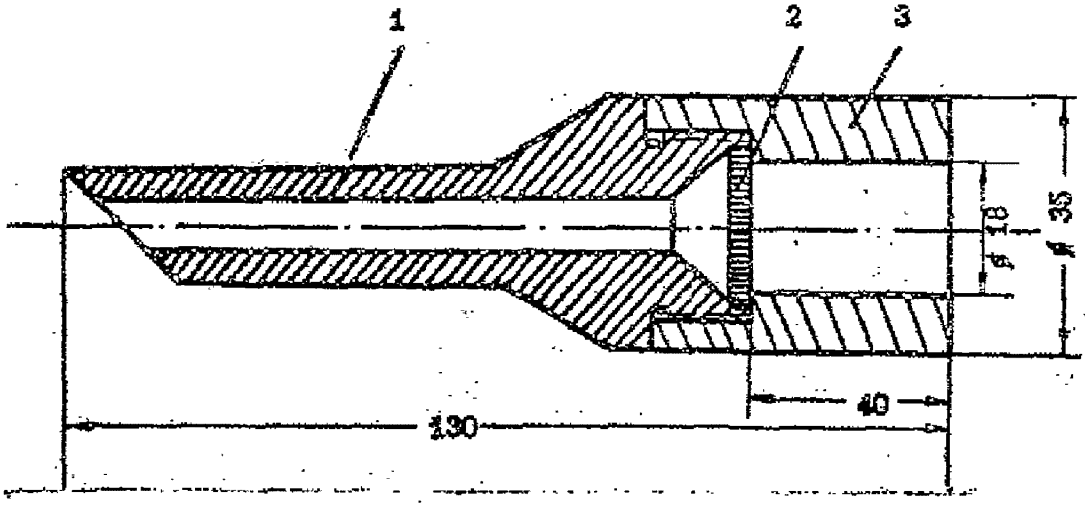


Рис. 13. Разъемная воронка:
1 – корпус; 2 – фильтр; 3 – стакан

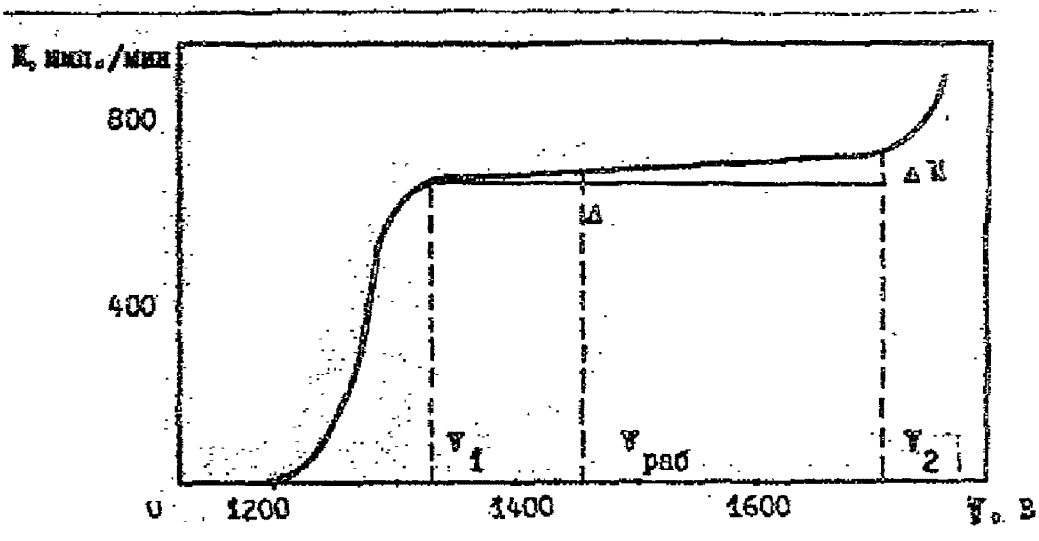


Рис. 14. Вид счетной характеристики газоразрядного счетчика

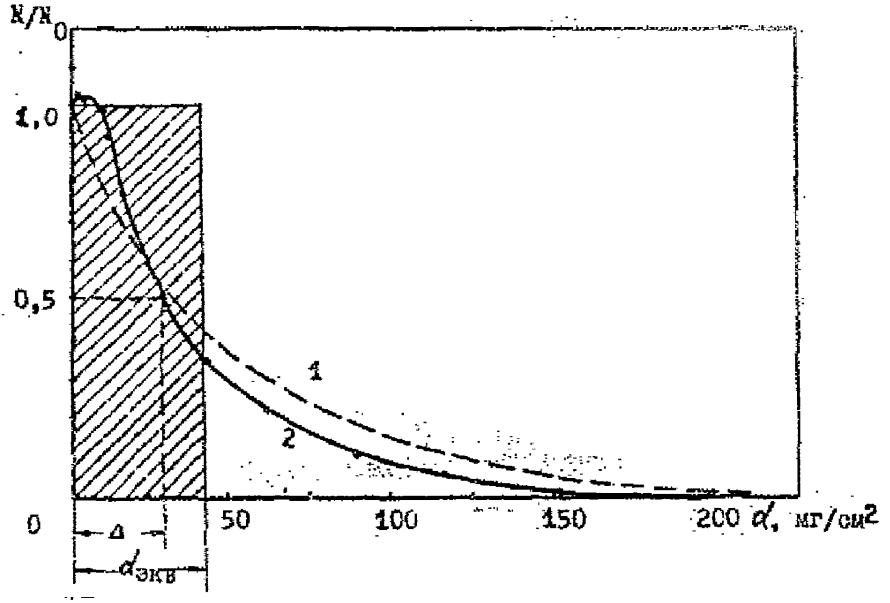


Рис. 15. Определение эквивалентной толщины слоя ослабления материала по кривой поглощения:
1 – экспонента; 2 – кривая поглощения

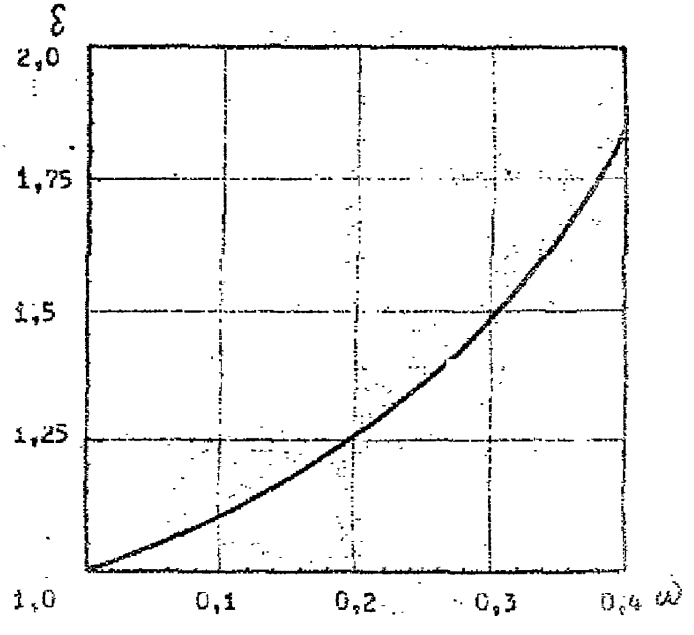


Рис. 16. График зависимости поправки на "косые лучи" (ε) от величины телесного угла (ω)

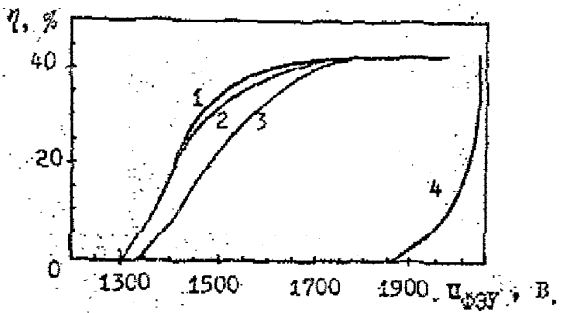


Рис. 17. Счетная и шумовая характеристики прибора САС-Р-2:

1 – счетная характеристика для тонкослойного препарата; 2, 3 – счетные характеристики для белого и черного толстослойных препаратов соответственно; 4 – шумовая характеристика ФЭУ

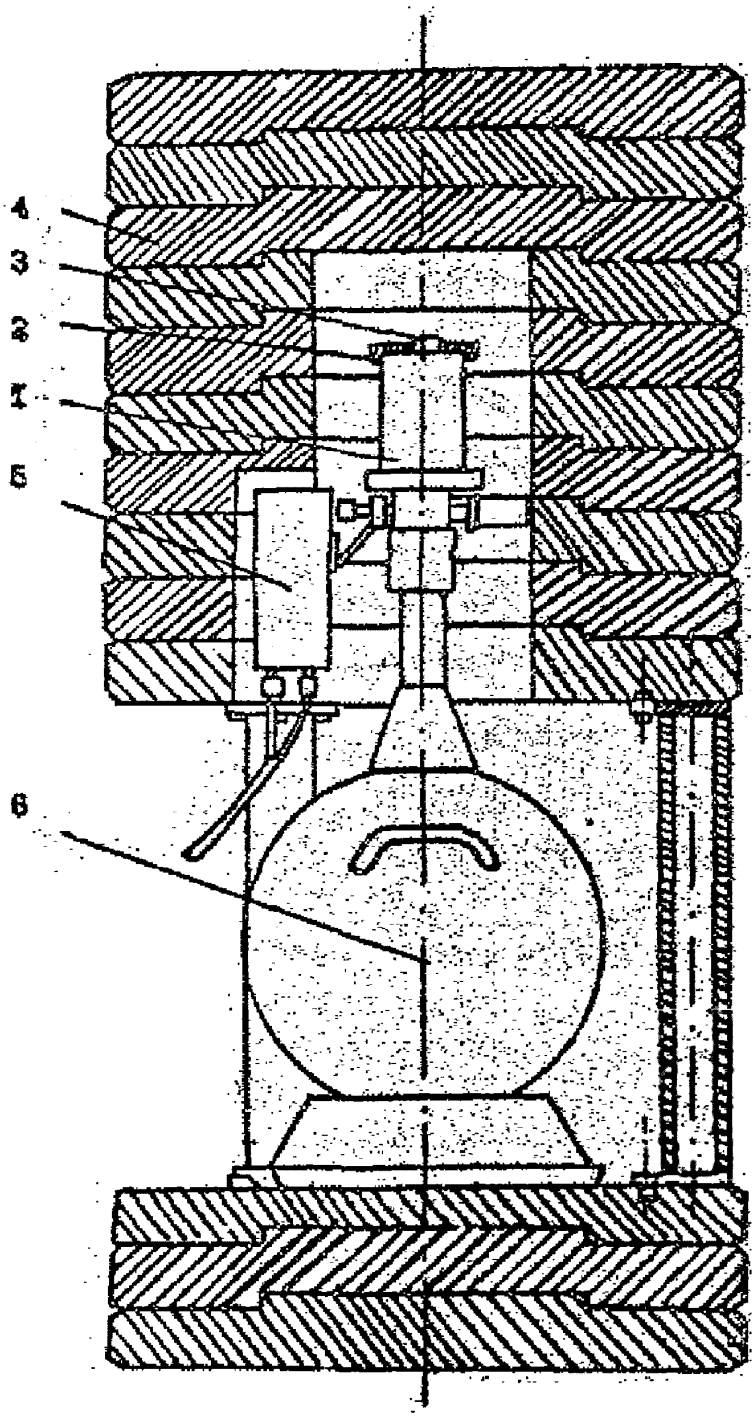


Рис. 18. Защитная камера:
1 – полупроводниковый детектор; 2 – установочное кольцо; 3 – проба; 4 – чугунная защита; 5 – предусилитель; 6 – сосуд Дьюара

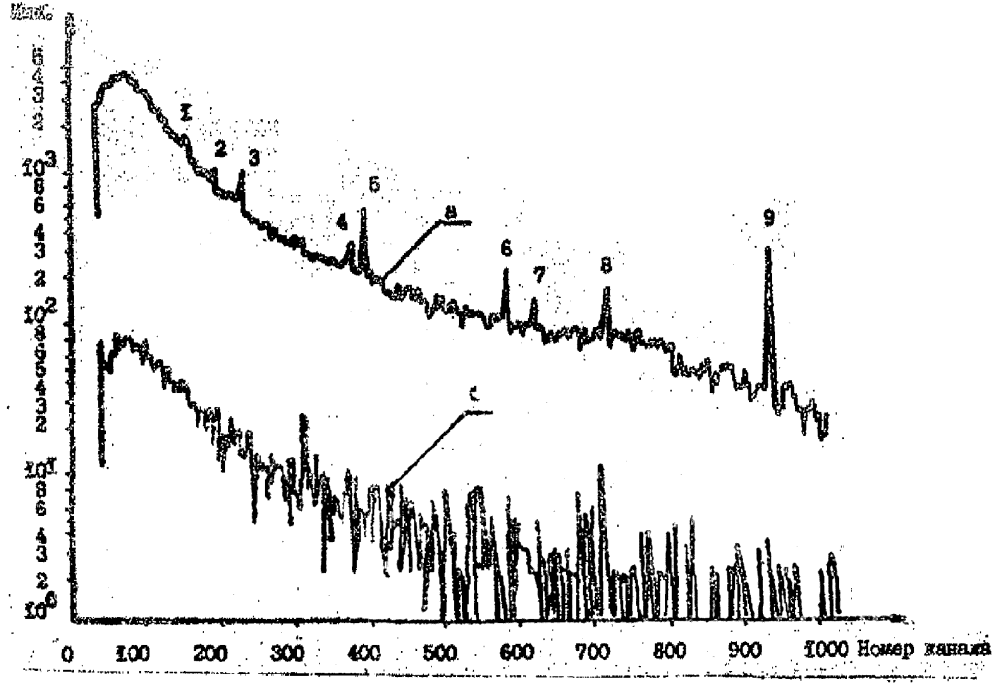


Рис. 19. Аппаратурные спектры естественного фона:

а – детектор вне защитной камеры; б – детектор в защитной камере. Энергии и радионуклиды: 1 – 240 кэВ ^{212}Pb + ^{228}Ra + ^{214}Pb; 2 – 295 кэВ ^{214}Pb; 3 – 352 кэВ ^{214}Pb; 4 – 583 кэВ ^{208}Tl; 5 – 609 кэВ ^{214}Bi; 6 – 911 кэВ ^{228}Ac; 7 – 969 кэВ ^{228}Ac; 8 – 1120 кэВ ^{214}Bi; 9 – 1461 кэВ ^{40}K

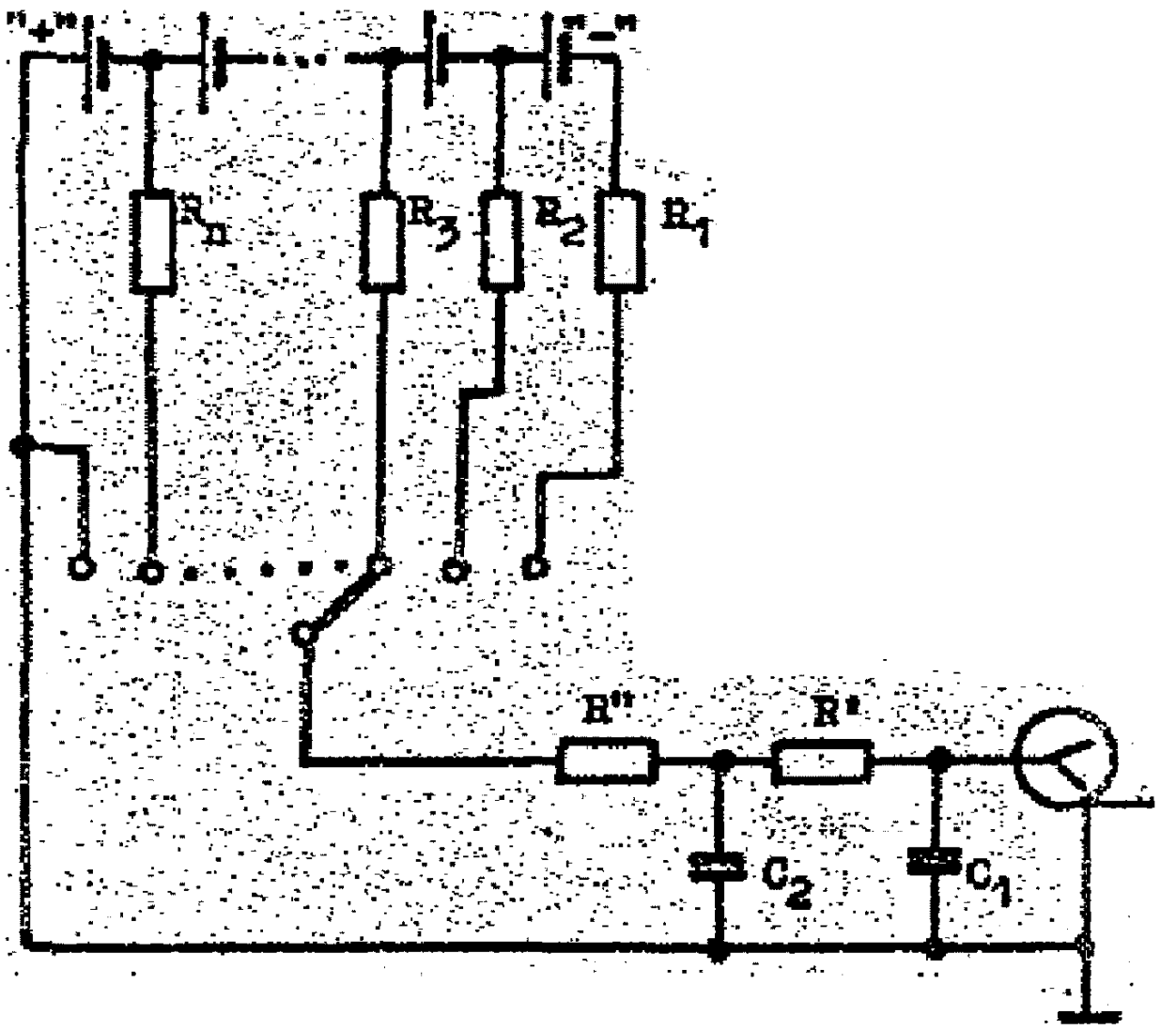


Рис. 20. Схема батарейного источника высокого напряжения:

$R_1 = R_2 = R_3 = \ldots = R_n = 100$ кОм; $R' = R'' = 3{,}3$ мОм; 3,3 мОм; $C_т = C_2 = 0{,}47$ мкФ

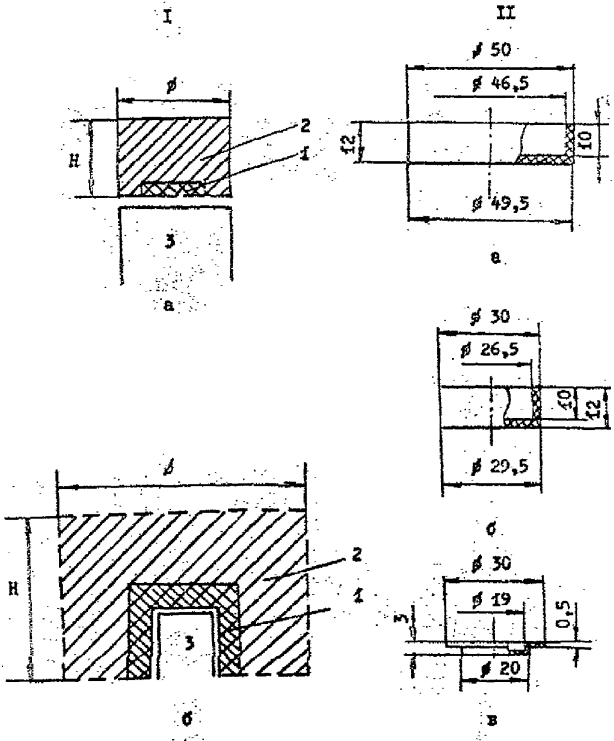


Рис. 21. Геометрия объемных проб:

I, а – пробы цилиндрической формы; I, б – пробы П-образной формы: 1 – малый объем проб; 2 – пробы большого объема; 3 – детектор; II, а, б, в – чашечки для препаратов

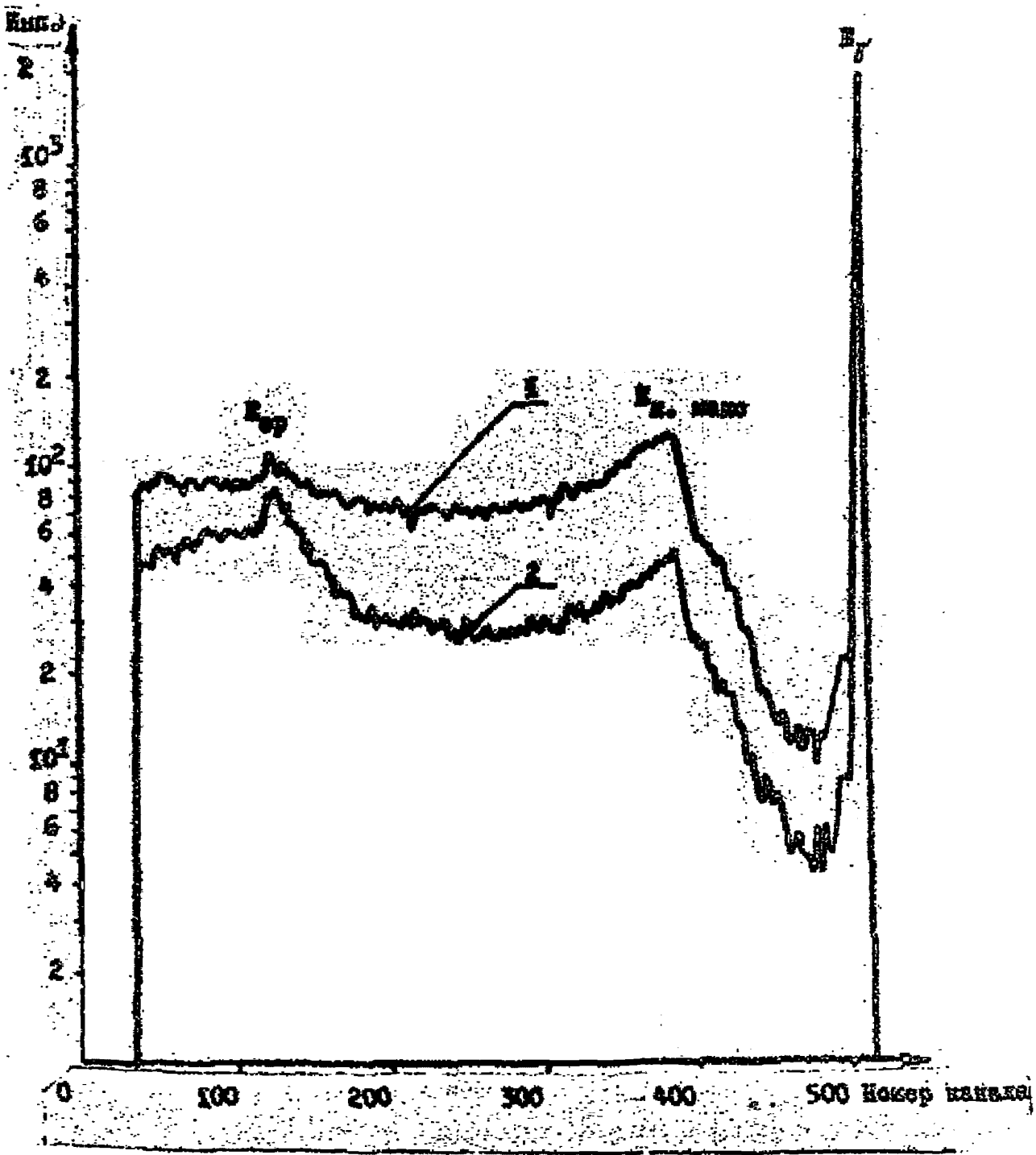


Рис. 22. Аппаратурные спектры γ-излучения ^{59}Ni:
1 – препарат в защитной камере без коллиматорного рассеивателя (экспозиция 1000 с); 2 – препарат в защитной камере с дополнительным рассеивателем из стали (экспозиция 500 с)

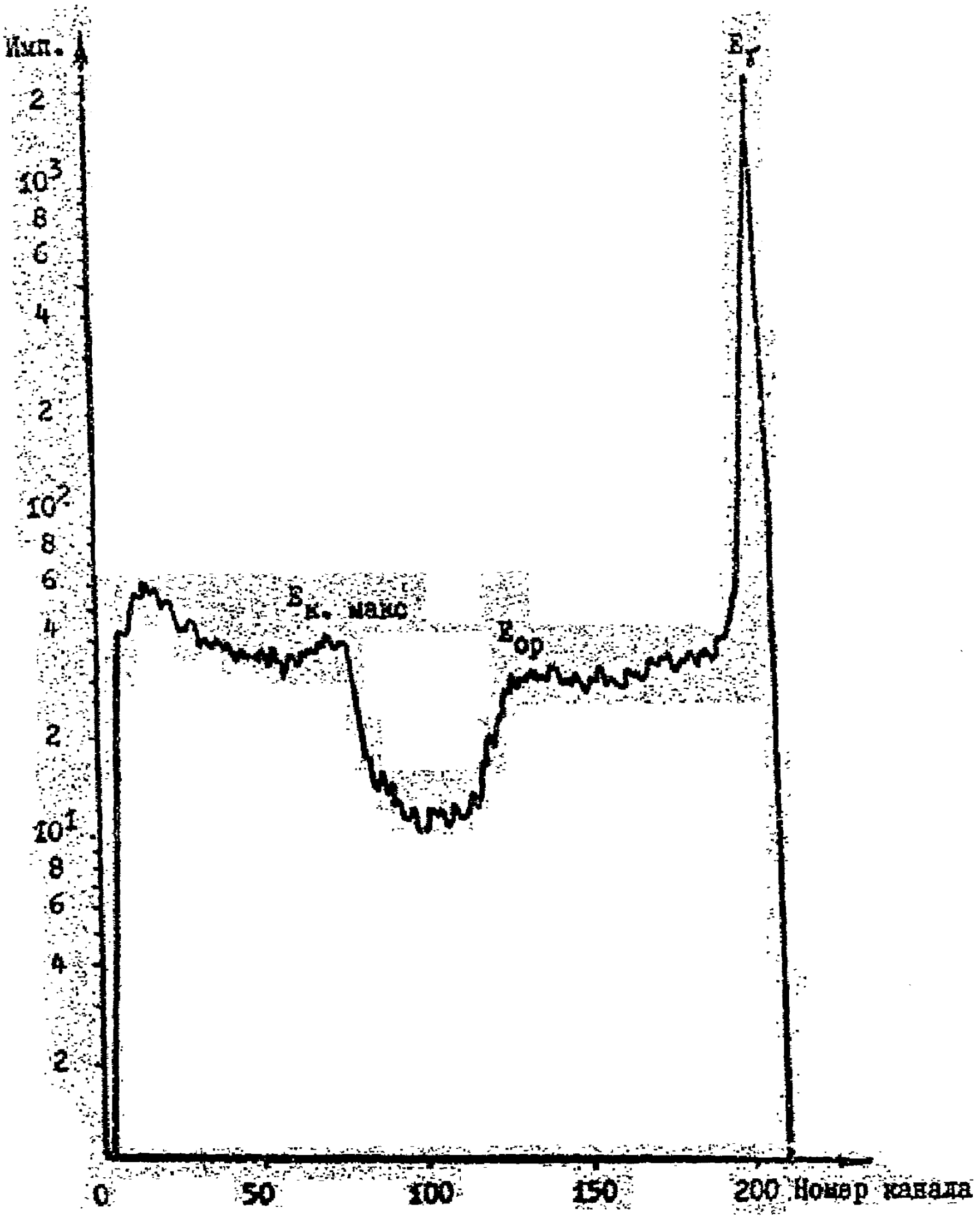


Рис. 23. Аппаратурный спектр γ-излучения ^{139}Ce

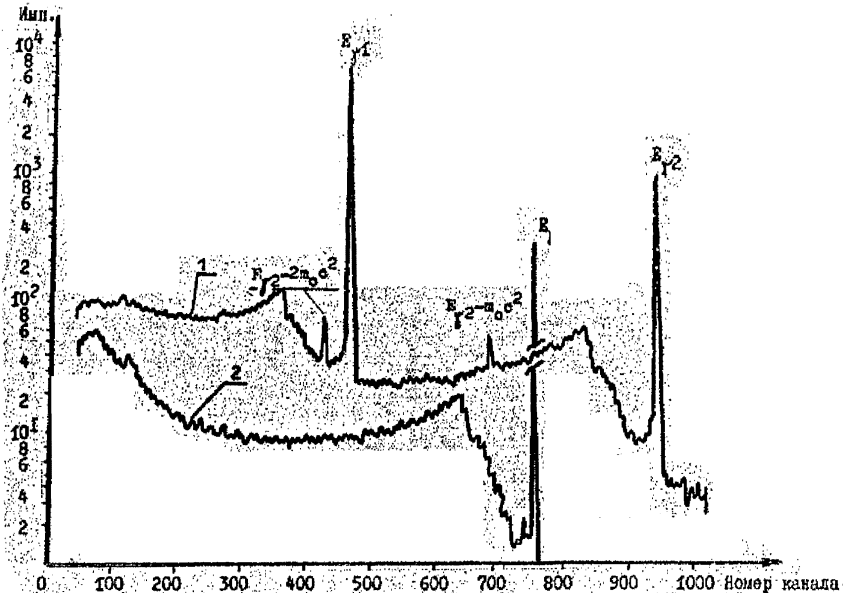


Рис. 24. Аппаратурные спектры γ-излучения ^{88}Y (1) и ^{40}K (2)

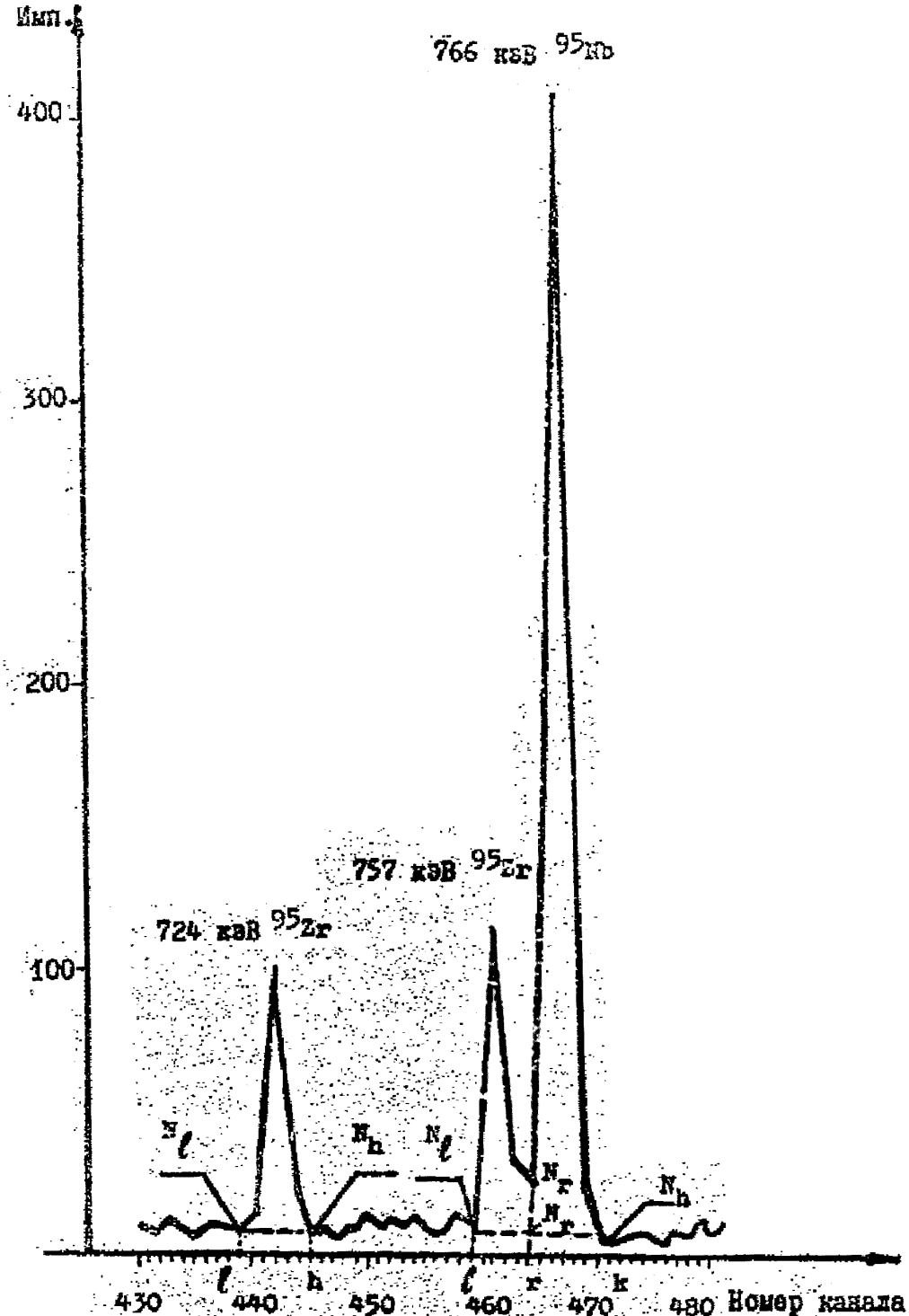


Рис. 25. Участок аппаратурного спектра, обусловленного γ-излучением ^{95}Zr + ^{95}Nb

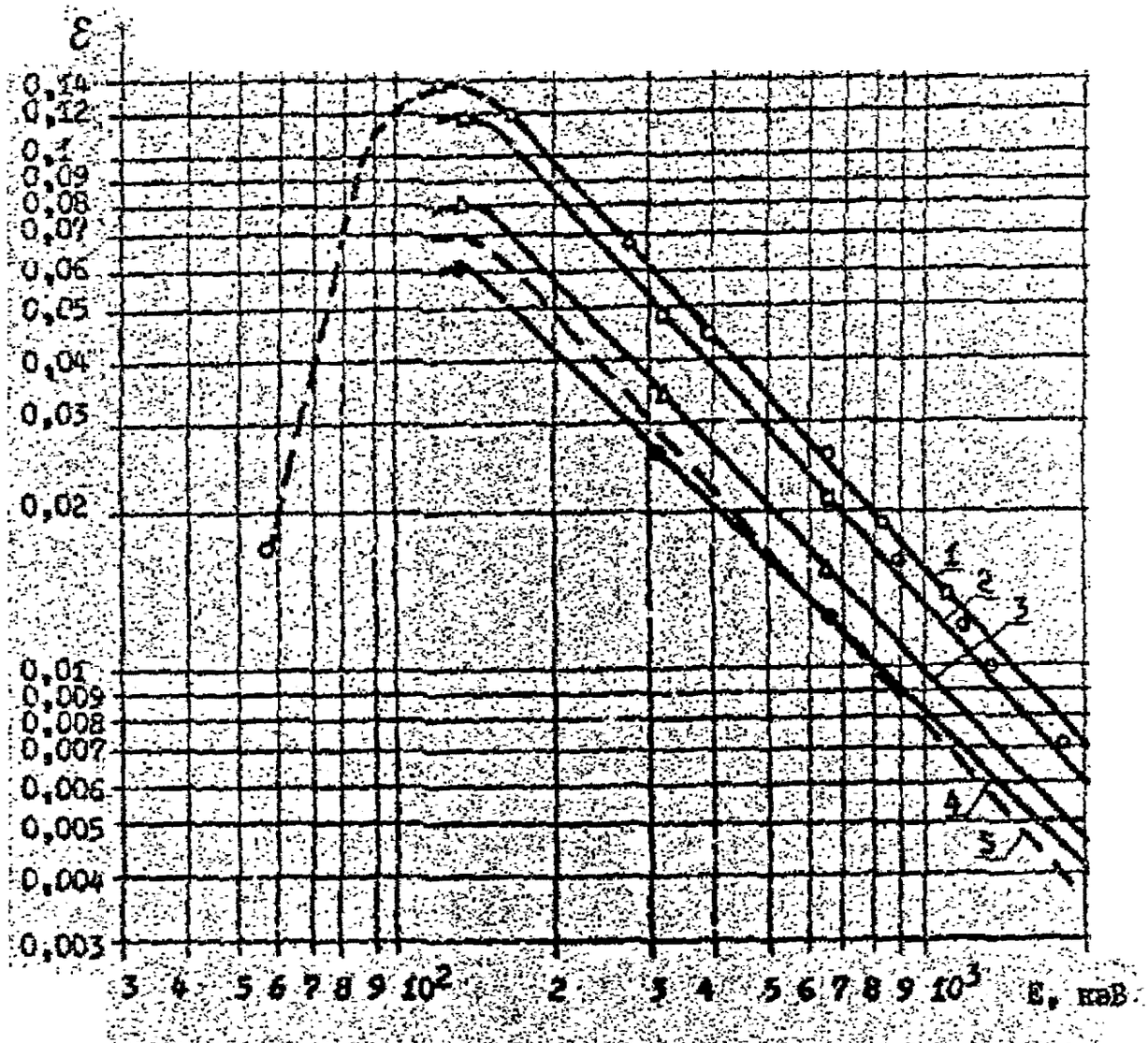


Рис. 26. Зависимости абсолютной эффективности регистрации от энергии γ-квантов для препаратов различных объемов:
1 – ОСГИ; 2 – 0,5 мл; 3 – 4 мл; 4 – 14 мл; 5 – 14 мл

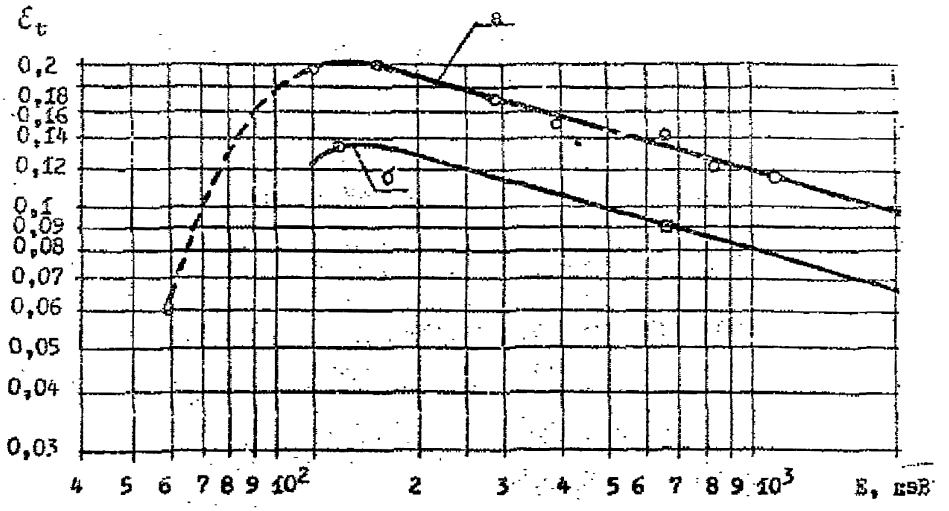


Рис. 27. Зависимости полной эффективности регистрации от энергии γ-квантов для препаратов различных объемов:

а – эффективность регистрации при использовании точечных источников ОСГИ;

б – образцовые растворы 14 мл

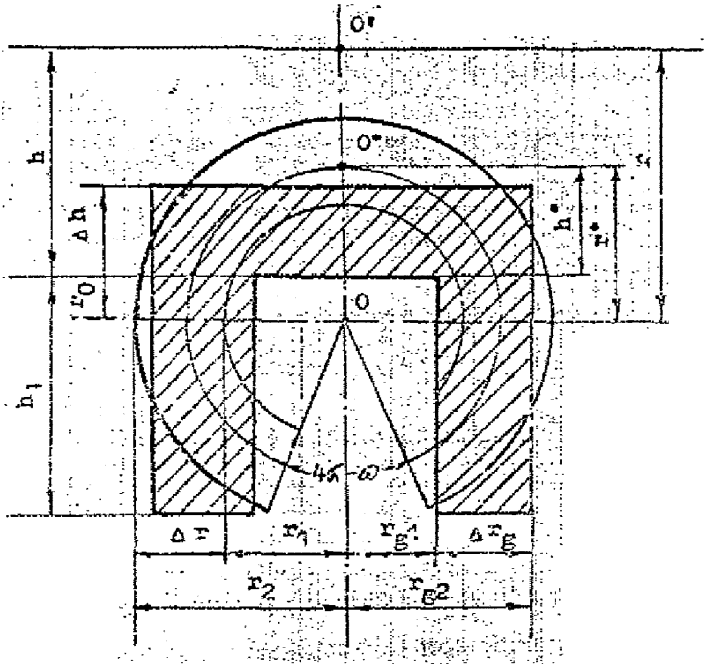


Рис. 28. Геометрия стаканообразной и эквивалентной ей сферической форм проб:

O – центр детектора; O* – центр объемного источника

r* – расстояние между O – O*; ω – телесный угол

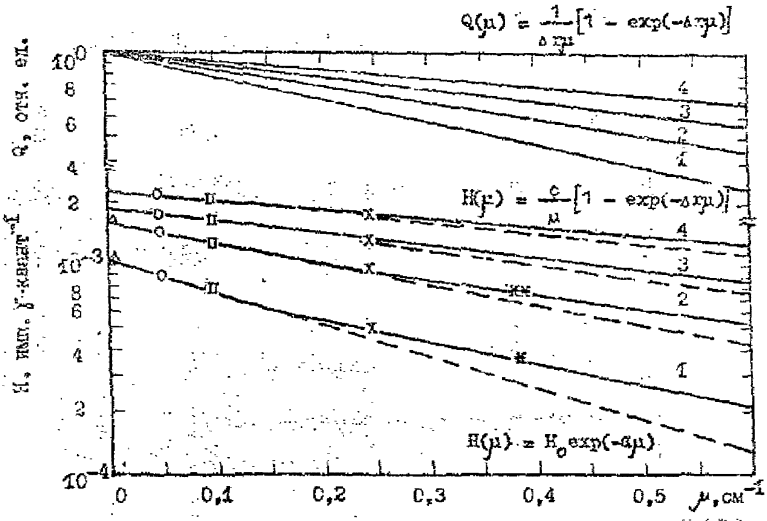


Рис. 29. Калибровочные кривые H (μ) и Q (μ) для проб различных объемов:

1 – 8,6 л; 2 – 3,73 л; 3 – 2,11 л; 4 – 1,14 л; Δ — KCℓ на бумаге; o – KCℓ порошок; п – KI порошок; x – KCℓ водный раствор + чугунная дробь; ж KCℓ водный раствор + свинцовая дробь

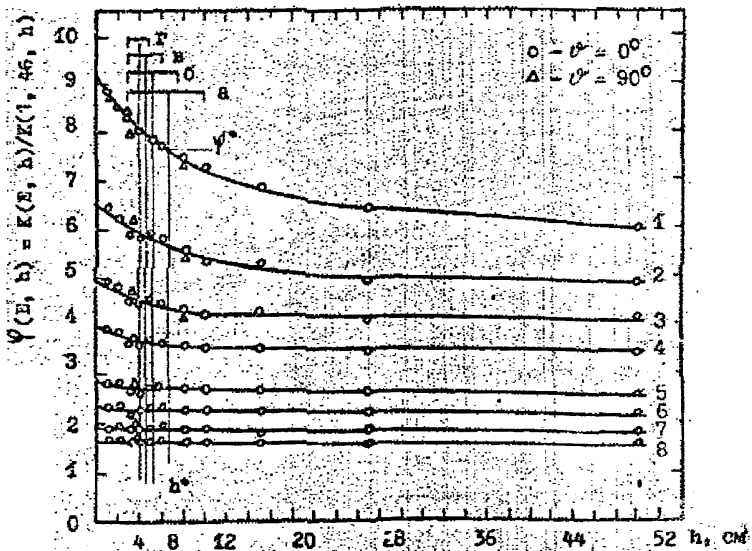


Рис. 30. Зависимость относительной эффективности регистрации γ-квантов точечного источника от расстояния источника до торца детектора для энергий γ-квантов:
1 – 150 кэВ; 2 – 200 кэВ; 3 – 250 кэВ; 4 – 300 кэВ;
5 – 400 кэВ; 6 – 500 кэВ; 7 – 600 кэВ; 8 – 700 кэВ; ○ – падение γ-квантов в торец цилиндрического сцинциллятора;
Δ – падение γ-квантов в бок цилиндрического сцинциллятора;
пределы интегрирования: а, б, в, г (3,0 – 5,0; 3,0 – 6,1;
3,0 – 7,6; 3,0 – 10,5 соответственно); h^*, φ^* соответствуют эффективному центру проб

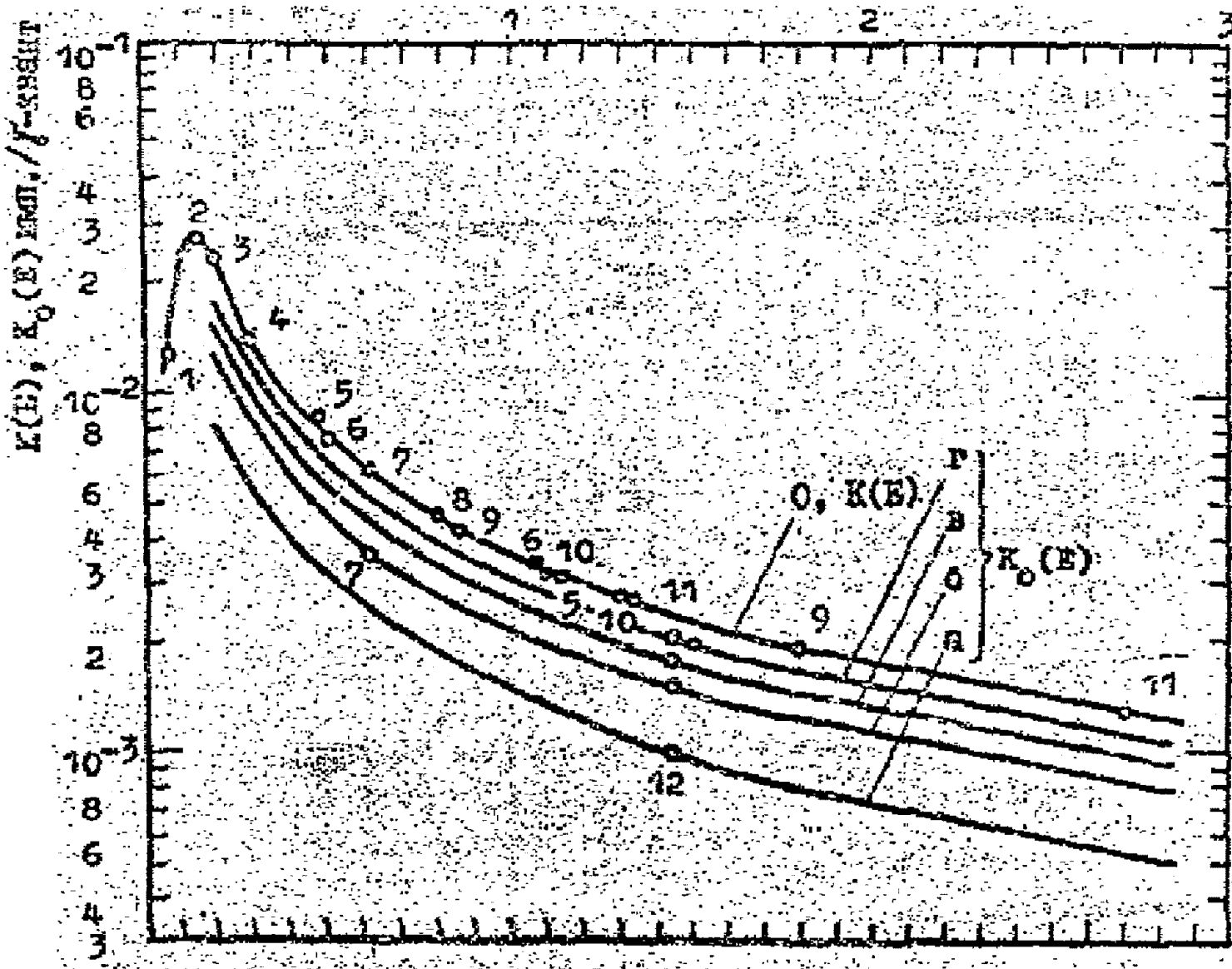


Рис. 31. Эффективность регистрации первичных γ-квантов для проб различных объемов при отсутствии самопоглощения излучения:
0 – ССИМ; а – 3,5 см; а – 8,6 л; б – 3,73 л; в – 2,11 л; г – 1,14 л;
1 – ^{241}Am; 2 – ^{57}Co; 3 – ^{139}Ce; 4 – ^{203}Hg; 5 – ^{22}Na; 6 – ^{65}Zn;
7 – ^{137}Cs; 8 – ^{54}Mn; 9 – ^{88}Y; 10 – ^{60}Co; 11 – ^{24}Na; 12 – ^{40}K

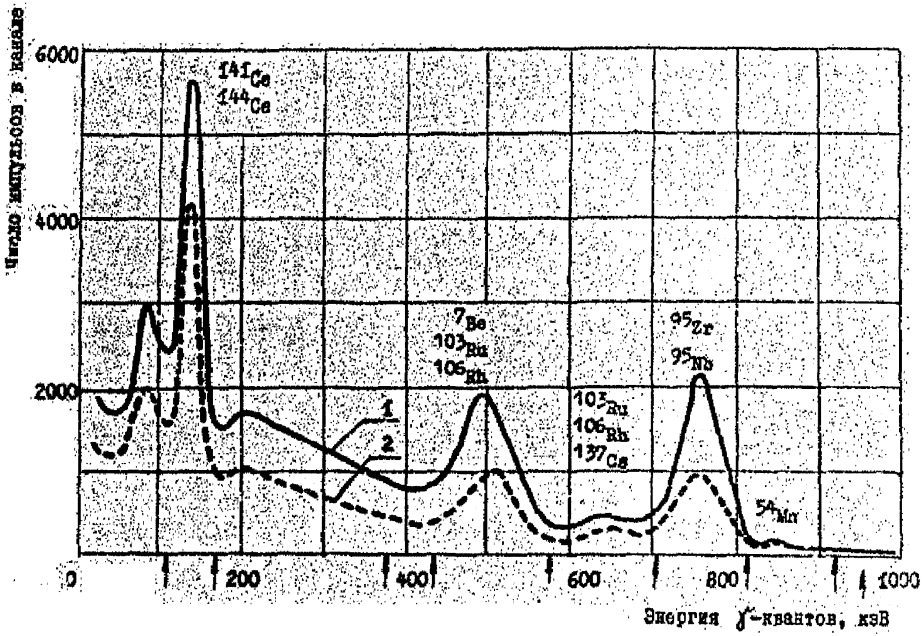


Рис. 32. γ-Спектр пробы аэрозолей, содержащей продукты деления возрастом около 6 месяцев:

1 – первое измерение; 2 – второе измерение через 2 месяца

gost.e-ecolog.ru