СТБ 1059-98

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Радиационный контроль

ПОДГОТОВКА ПРОБ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОНЦИЯ-90 РАДИОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Радыяцыйны кантроль

ПАДРЫХТОЎКА ПРОБ ДЛЯ ВЫЗНАЧЭННЯ СТРОНЦЫЯ-90 РАДЫЕХІМІЧНЫМІ МЕТАДАМІ

Издание официальное

Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК [546.42.027:543.52.05]:006.354 H09

Ключевые слова: изотоп стронция-90, выделение радиохимическое, продукты пищевые, вода питьевая

ОКС 17.240;19.020

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным предприятием "Центр эталонов, стандартизации и метрологии"

ВНЕСЕН Управлением метрологии и радиометрического контроля Госстандарта Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 5 февраля 1998г. № 3

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения 1

2 Нормативные ссылки 1

3 Определения, обозначения и сокращения 3

4 Общие требования 3

5 Подготовка проб к радиохимическому анализу 3

6 Подготовка проб питьевой воды и определение стронция-90..... 10

7 Определение стронция-90 в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и кормах 14

8 Идентификация и проверка радиохимической чистоты 20

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Радиационный контроль
ПОДГОТОВКА ПРОБ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОНЦИЯ-90 РАДИОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Радыяцыйны кантроль
ПАДРЫХТОЎКА ПРОБ ДЛЯ ВЫЗНАЧЭННЯ СТРОНЦЫЯ-90 РАДЫЕХІМІЧНЫМІ МЕТАДАМІ

Radiation control
SAMPLE PREPARATION FOR DETERMINATION OF STRONTIUM-90 BY RADIOCHEMICAL METHODS

Дата введения 1998-07-01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на пищевые продукты, питьевую воду, сельскохозяйственное сырье и корма и устанавливает методы подготовки проб для последующего определения содержания стронция-90.

Стандарт устанавливает общие требования к методикам радиохимического выделения стронция-90 для дальнейшего определения его активности по дочернему изотопу Y-90.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 61-75 Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 83-79 Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1277-75 Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 3118-77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760-79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3770-75 Аммоний углекислый. Технические условия

ГОСТ 3773-72 Аммоний хлористый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4140-74 Стронций хлористый 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4145-74 Калий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4147-74 Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5429-74 Реактивы. Стронций азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 5712-78 Аммоний щавелевокислый 1-водный. Технические условия

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9685-61 Цезия нитрат. Технические условия

ГОСТ 10929-76 Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 21400-75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 22180-76 Кислота щавелевая. Технические условия

ГОСТ 24104-88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 24481-80 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ТУ 5.375-4261-76 Центрифуга лабораторная медицинская

ТУ 6-09-02-490-90 Аммоний йодистый

ТУ 6-09-17-252-88 Сурьма треххлористая

ТУ 6-09-1181-76 Бумага индикаторная универсальная для определения pH 1,0-10,0 и pH 7,0-14,0

ТУ 6-09-4066-84 Цезий хлористый

ТУ 6-09-4081-84 Церий (III) азотнокислый 6-водный (Церий (III) нитрат)

ТУ 6-09-4676-83 Иттрий азотнокислый

ТУ 6-09-4708-79 Аммоний роданистый

ТУ 6-09-4768-79 Иттрий хлористый

ТУ 6-09-4773-84 Соли хлористые иттрия и редкоземельных элементов

3 Определения, обозначения и сокращения

В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Питьевая вода – вода, предназначаемая для питья и хозяйственно-бытовых нужд населения, а также коммунальных предприятий и предприятий пищевой промышленности.

Пищевые продукты – объекты животного или растительного происхождения, используемые в пищу в натуральном или переработанном виде в качестве источника энергии, пищевых и вкусоароматических веществ.

н. – нормальный
х.в. – химический выход
ч.д.а. – чистый для анализа
х.ч. – химически чистый

4 Общие требования

4.1 Отбор проб питьевой воды проводится по ГОСТ 24481.

4.2 Подготовка пробы к радиохимическому анализу заключается в отделении радионуклида от массы элементов, составляющих пробу, и количественном выделении определяемого радионуклида в изотопночистом виде.

4.3 Пробы пищевых продуктов перед анализом подвергают обычной обработке, осуществляемой на первом этапе приготовления пищи: клубни, корнеплоды моют, очищают от кожуры, повторно ополаскивают, пищевую зелень, ягоды, фрукты, мясо моют проточной водой, мясо отделяют от костей, освобождают от жира, измельчают, с колбасных изделий и сыра снимают защитную оболочку.

5 Подготовка проб к радиохимическому анализу

5.1 Минерализация проб пищевых продуктов

5.1.1 Способ сухой минерализации

Способ основан на полном разложении органических веществ путем сжигания пробы в муфельной печи при контролируемом температурном режиме и состоит из трех последовательных этапов – высушивания, обугливания и озоления.

5.1.1.1 Аппаратура, материалы, реактивы:

– весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания до 200 г, поверочной ценой деления не более 0,5 мг, для взятия навесок до 10 г;

– весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания до 500 г, поверочной ценой деления не более 50 мг, для взятия навесок массой 10 г и более;

– плитка электрическая;

– шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 150° С с погрешностью 5° С;

– электропечь муфельная с терморегулятором до 1000° С типа СНОЛ-1,6.2,0.08/9-М1;

– лампа инфракрасная ДРЛ-250;

– баня песчаная;

– посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770 вместимостью:

– пипетки - 1, 2, 5 и 10 см^3;

– колбы - 50, 100, 250, 500 и 1000 см^3;

– цилиндры - 10, 25, 50 и 100 см^3;

– посуда стеклянная термостойкая:

– стаканы по ГОСТ 25336 вместимостью 50, 100, 200, 500 и 1000 см^3;

– колбы конические по ГОСТ 1770 вместимостью 100, 250, 500 и 1000 см^3;

– воронки по ГОСТ 25336 диаметром 5, 10 и 15 см;

– фильтры стеклянные № 3 и 4;

– посуда фарфоровая по ГОСТ 9147:

– чашки выпарительные диаметром 100, 150 и 200 мм;

– стаканы вместимостью 250, 500 и 1000 см^3;

– ступка диаметром 10 и 15 см с пестиком;

– бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026;

– фильтры бумажные беззольные: белая лента, синяя лента по ГОСТ 12026 диаметром 100 и 150 мм;

– бумага индикаторная универсальная по ТУ-6-09-1181, pH 1-10;

– палочки стеклянные по ГОСТ 21400;

– кислота азотная по ГОСТ 4461, х.ч., и раствор (1:1);

– кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч.;

– кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч., и раствор.

Допускается применять аппаратуру, посуду и реактивы с метрологическими характеристиками не ниже указанных.

5.1.1.2 Высушивание проб

5.1.1.2.1 Приготовление титрованных растворов носителей

В качестве носителей стронция, иттрия, цезия, церия и т.д. могут быть использованы солянокислые или азотнокислые растворы солей этих элементов.

Реактивы:

– стронций азотнокислый по ГОСТ 5429, ч.д.а.;

– стронций хлористый по ГОСТ 4140, ч.д.а.;

– кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,40 г/см^3, х.ч., и 1н.;

– кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см^3, х.ч., и 1н.;

– иттрий азотнокислый по ТУ 6-09-4676, х.ч.;

– аммиак водный по ГОСТ 3760, ч.д.а.;

– аммиак безугольный, приготовленный следующим способом: 50 г $Ca(NO_3)_2$ растворяют в 300 см^3 дистиллированной воды с добавлением 20% NaOH до полного выпадения осадка $Ca(OH)_2$. Осадок оставляют на 24 ч. Затем отфильтровывают осадок, промывают 3-4 раза аммиачной водой 1:10. Осадок переносят в стакан, разбавляют водой до 600 см^3. Взбалтывают 3-4 раза в течение дня и оставляют отстаиваться. 200 см^3 осветленного раствора приливают к 800 см^3 концентрированного аммиака и оставляют на 4 сут.Через 4 сут безугольный аммиак готов к употреблению;

– аммоний углекислый по ГОСТ 3770, х.ч., насыщенный раствор;

– цезия хлорид по ТУ 6-09-4066;

– цезия нитрат по ГОСТ 9685;

– сурьма хлорная по ТУ 6-09-17-252, х.ч.;

– аммоний йодистый по ТУ 6-09-02-490, ч.д.а.;

– кислота уксусная, ледяная, по ГОСТ 61, х.ч.;

– церий азотнокислый по ТУ 6-09-4081,х.ч.;

– кислота щавелевая по ГОСТ 22180, х.ч., и насыщенный раствор.

Титрованный раствор стронция. Высушенную в течение 1 ч при температуре 110°С навеску 14,4 г $Sr(NO_3)_2$ или 10,7 г $SrCl_2$ квалификации х.ч. или ч.д.а. помещают в мерную колбу на 100 см^3, растворяют в 1н. HNO_3 (1н. HCl), раствор отфильтровывают и отбирают 4 пробы по 2 см^3 в 4 химических стакана. Для установления титра разбавляют

до 10 см³ и после нагревания почти до кипения добавляют 3-4 см³ насыщенного раствора $(NH_4)_2CO_3$. Осадок выдерживают 1 ч, отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4, доведенный при 110-120° С до постоянной массы. Осадок на фильтре промывают водой до удаления карбонат иона, спиртом и высушивают при той же температуре до постоянной массы. Весовая форма – $SrCO_3$. В случае отсутствия указанных фильтров титр раствора принимают равным 100 мг/мл $SrCO_3$.

Титрованный раствор иттрия. 20,3 г азотнокислой или 16,2 г солянокислой соли иттрия помещают в мерную колбу на 100 см³, растворяют в 1н. HNO_3 (1н. HCl), доводят до метки водой, тщательно перемешивают и фильтруют. Для установления титра отбирают по 2 см³ фильтрованного раствора в 4 химических стакана объемом 100 см³, прибавляют 25-30 см³ раствора 1н. HNO_3 или 1н. HCl. Растворы нагревают до кипения и осаждают гидроокись иттрия безугольным аммиаком (при pH = 9).

После коагуляции осадка его отфильтровывают через беззольный фильтр "белая лента", промывают водой, спиртом, подсушивают в предварительно доведенных до постоянной массы фарфоровых тиглях и прокаливают до постоянной массы при температуре 800-900° С в течение 1-2 ч. После прокаливания и охлаждения в эксикаторе окиси иттрия определяют титр раствора как среднее арифметическое из полученных результатов.

Титрованный раствор цезия. Для приготовления титрованного раствора высушенные при температуре 110-120° С 3,27г $CsNO_3$ или 2,83г CsCl растворяют в мерной колбе на 100 см³ в 1н.HCl. Раствор доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фильтруют. Для определения титра носителя в 4 химических стакана емкостью 50 см³ вносят по 2 см³ фильтрованного раствора и по 20 см³ 3н. соляной кислоты. Если для приготовления титрованного раствора использована азотнокислая соль, отобранные 2 см³ носителя предварительно осторожно упаривают досуха. Солянокислый раствор охлаждают в ледяной бане и добавляют 3 см³ насыщенного раствора иодистого аммония и 0,3 см³ насыщенного раствора $SbCl_3$ в уксусной кислоте. Образовавшиеся осадки отстаивают 1-2 ч и переносят на предварительно высушенные при температуре 90° С до постоянной массы стеклянные фильтры № 3 или № 4. Осадки промывают небольшими порциями (3-5 см³) ледяной уксусной кислоты до исчезновения желтой окраски в промывном растворе и сушат до постоянной массы. После охлаждения фильт-

ры с осадками взвешивают, среднее из четырех полученных значений принимают за титр раствора носителя цезия по его весовой форме $Cs_3Sb_2I_9$.

В случае отсутствия стеклянных фильтров титр раствора принимается равным 100 мг/дм^3 по $Cs_3Sb_2I_9$.

Титрованный раствор церия. Навеску 15 г азотнокислого церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ помещают в мерную колбу емкостью 100 см^3 и растворяют в 1н. азотной кислоте.

5.1.1.2.2 Измельченные и взвешенные пробы пищевых продуктов предварительно подсушивают на воздухе, затем в сушильном шкафу при температуре 80-100° С.

Для обезвоживания жидких образцов во избежание их разбрызгивания рекомендуется применять инфракрасные лампы или песчаные бани.

Пробы молока подкисляют соляной или уксусной кислотой, вносят необходимые количества носителей стронция, иттрия, цезия, упаривают под инфракрасными лампами до сухого остатка, постепенно добавляя в них очередные порции молока. Высушивают в сушильном шкафу при 105° С до постоянной массы сухого остатка.

5.1.1.3 Обугливание проб

После установления постоянной массы пробы сухой остаток обугливают путем прокаливания на электроплитах или песчаных банях в вытяжном шкафу. Во избежание потери летучих радионуклидов не допускается воспламенение пробы. Для интенсификации процесса обугливания одновременно допускается проводить обогрев чашки с пробой инфракрасной лампой. Процесс обугливания считают законченным при прекращении вспучивания пробы и исчезновении дыма.

5.1.1.4 Озоление проб

Обугленные сухие остатки озоляют в муфельных печах. В процессе озоления температуру в муфельной печи повышают постепенно, увеличивая температуру на 50° С через каждые 30 мин, и при температуре 450° С продолжают минерализацию до получения серой золы. При озолении зернобобовых, картофеля, корнеплодов и других проб с высоким содержанием калия во избежание сплавления с фарфоровыми тиглями температура не должна превышать 400° С. Остальные пробы озоляют при температуре 600° С. Продолжительность озоления различна в зависимости от количества и вида органических соединений в пробе: оптимальное время озоления растительных проб 2-4 ч, молока и корнеклуб-

неплодов – 15-25 ч, мяса – до 35 ч. Рекомендуется периодически перемешивать золу. Если после указанного времени термической обработки зола не приобретет светло-серого цвета, проводят ее доозоление в процессе радиохимического анализа после внесения в пробу носителей. После окончания озоления остывший до комнатной температуры зольный остаток взвешивают для определения коэффициента озоления по формуле

$$K = \frac{m}{M}, \qquad (1)$$

где m – масса золы в г;

M – масса исходной сырой пробы, кг.

Если в золе содержатся обугленные частицы, содержимое тигля после охлаждения смачивают концентрированной азотной кислотой, добавляют несколько капель концентрированной перекиси водорода, высушивают и прокаливают еще раз при температуре 450-600° С.

5.1.1.5 Переведение проб в раствор. Доозоление

В случае получения золы темного или темно-серого цвета и при наличии в пробе обугленных частиц проводят доозоление. Навеску золы 20-30 г помещают в фарфоровую чашку или термостойкий химический стакан, вносят носители определяемых радионуклидов, увлажняют концентрированной азотной кислотой с добавлением 2-3 мл перекиси водорода и выпаривают досуха на электроплитке. Затем помещают пробу в муфельную печь на 20 мин при температуре 300-350° С. Чашку охлаждают и повторяют указанные операции доозоления.

Далее золу обрабатывают концентрированной соляной кислотой, добавляя 2-3 см^3 на 1 г золы, упаривают досуха, сухой остаток растворяют при нагревании в течение получаса в 200-250 см^3 2н. HCl, отделяют нерастворившийся осадок фильтрованием, фильтр промывают горячим раствором 1н. HCl (50-100 см^3). Фильтрат используют для определения стронция-90.

Если доозоление зольного остатка не проводят, его переводят в раствор способом, указанным в соответствующей методике.

5.1.2 Способ мокрой минерализации

Способ основан на полном разрушении органических веществ продукта концентрированной азотной кислотой с добавлением перекиси водорода при нагревании и предназначен для переведения в раствор небольших количеств пищевых продуктов животного происхождения с уровнем β - активности > 37 Бк.

5.1.2.1 Аппаратура, материалы, реактивы:

– плитка электрическая;

– кислота азотная по ГОСТ 4461, х.ч.;

– перекись водорода по ГОСТ 10929, х.ч.

– растворы носителей иттрия, стронция, цезия по 5.1.1.2.1.

5.1.2.2 Минерализация проб

В стакан емкостью 2 дм^3 помещают 500 см^3 концентрированной азотной кислоты, нагревают до кипения и порциями по 10-20 г постепенно при перемешивании вносят предварительно взвешенную пробу. При растворении жирных сортов мяса, масла, сгущенного молока с сахаром следует соблюдать особую осторожность из-за возможности образования большого количества паров. Обычно процесс растворения может продолжаться 1-2 ч в зависимости от объема и вида пробы.

После внесения всей массы продукта в стакан добавляют растворы носителей иттрия, стронция, цезия, приготовленные по 5.1.1.2.1, и, продолжая кипячение, постепенно по 5-10 капель добавляют перекись водорода до полного разложения пробы (прекращения выделения бурых паров и осветления раствора).

По мере уменьшения объема кислоты, если проба полностью не разложилась, добавляют еще 200-500 см^3 концентрированной азотной кислоты. Для разложения 1 кг пробы достаточно 0,5-1,0 дм^3 азотной кислоты и 0,2-0,4 см^3 перекиси водорода. После полного разложения пробу охлаждают, застывший жир удаляют, промывают в стакане 6 моль/дм^3 азотной кислотой, присоединяя промывной раствор к основному. Раствор кипятят до полного разложения перекиси водорода (прекращение выделения мелких пузырьков) в течение 10-20 мин и разбавляют равным объемом дистиллированной воды.

6 Подготовка проб питьевой воды и определение стронция-90

При анализе на содержание стронция-90 проб питьевой воды применяется одна из двух методик первичной обработки: основанная на соосаждении стронция с карбонатами щелочноземельных металлов /Ca, Mg/ либо основанная на способности растворенного в воде стронция сорбироваться на ионообменной смоле.

6.1 Концентрирование методом ионного обмена

6.1.1 Аппаратура, материалы и реактивы:

– аппаратура, материалы и реактивы, указанные в 5.1.1.1;

– спектрофотометр атомно-абсорбционный с пламенной ионизацией;

– колонка стеклянная длиной 60 см, внутренним диаметром 3 см;

– катионит КУ-2, размер зерен 0,25-1,00 мм;

– кислота соляная по ГОСТ 3118, плотностью 1,19г/см^3, 6н. раствор;

– аммония роданид по ТУ 6-09-4708;

– серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, 0,1н. раствор

6.1.2 Катионит КУ-2 промывают 6н. раствором соляной кислоты до отрицательной реакции на ионы железа (реакция с роданидом аммония) и дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора (реакция с азотнокислым серебром).

6.1.3 Помещают в стакан 150-300 г катионита с размером зерен 0,25-1,00 мм, добавляют дистиллированную воду и содержимое переносят в стеклянную колонку.

6.1.4 Пропускают через подготовленную колонку с катионитом 10-100л воды со скоростью 2-3 дм^3/ч. Десорбцию стронция-90 осуществляют 6н. HCl.

6.1.5 Полученный солянокислый раствор выпаривают почти досуха, разбавляют дистиллированной водой и осаждают карбонаты щелочноземельных металлов.

6.1.6 После концентрирования осадок растворяют в азотной или соляной кислоте и определяют содержание стронция-90 по дочернему продукту – иттрию-90 после накопления и выделения последнего с носителем стабильного иттрия.

6.2 Метод соосаждения с карбонатами щелочно-земельных металлов

6.2.1 Аппаратура, материалы, реактивы:

– аппаратура, материалы, реактивы, указанные в 5.1.1.1;

– центрифуга по ТУ 5.375-4261;

– кастрюля эмалированная емкостью 10 л;

– спектрофотометр атомно-адсорбционный с плазменной ионизацией или фотометр пламенный ;

– аммоний углекислый по ГОСТ 3770, х.ч., насыщенный раствор;

– аммиак водный по ГОСТ 3760, безугольный аммиак по 5.1.1.2.1;

– натрий углекислый по ГОСТ 83, ч.д.а., 20%-ный раствор;

– кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч., растворы 2 и 6 моль/дм^3;

– стронций азотнокислый по ГОСТ 5429, ч.д.а., 50 мг/см^3 в расчете на металл, допускается использование нетитрованного раствора Sr;

– стронций хлористый 6-водный по ГОСТ 4140, ч.д.а., допускается использование нетитрованного раствора Sr;

– железо хлорное, 6-водное по ГОСТ 4147, ч.д.а., раствор 10 мг/см^3 в расчете на металл;

– пероксид водорода по ГОСТ 10929, х.ч.;

– иттрий азотнокислый 6-водный по ТУ 6-09-4676, х.ч.;

– иттрий хлористый, 6-водный по ТУ 6-09-4768, х.ч., раствор 7,5 мг/см^3 в расчете на металл;

– кислота щавелевая по ГОСТ 22180, х.ч., насыщенный раствор;

– бумага индикаторная универсальная по ТУ-6-09-1181, pH 1-10;

– натрия гидроокись по ГОСТ 4328, ч.д.а.;

– аммоний хлористый по ГОСТ 3773, ч.д.а.;

– спирт этиловый по ГОСТ 18300;

– фильтры бумажные беззольные "белая лента" диаметром 5, 7, 9, 15 см;

– бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

6.2.2 В пробы воды объемом 10-15 дм^3 вносят 2 см^3 носителя стронция и 5 мл $Ca(NO_3)_2$, перемешивают и отстаивают 5 ч. Отбирают 20 см^3 воды для определения выхода стронция на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Остальную пробу выдерживают на плитке 1 ч при 50-80° С, добавляют 15 г углекислого аммония, 80 см^3 аммиака, перемешивают и оставляют на полчаса на плитке. После этого пробу оставляют для коагуляции и отстоя осадка на ночь.

6.2.3 Осветленную часть раствора декантируют, а осадок отфильтровывают на воронке с фильтром "белая лента" или отделяют центрифугированием.

6.2.4 Осадок карбонатов на фильтре или в центрифужных пробирках, а также на стенках кастрюли, в которой осаждали карбонаты, растворяют минимальным количеством 6 моль/дм^3 раствором соляной кислоты, промывают горячей подкисленной дистиллированной водой. В объединенный фильтрат вносят 1см^3 раствора хлорного железа (10 мг в расчете на металл), 0,5 см^3 30%-ной перекиси водорода и кипятят 10-15 мин для удаления CO_2, добавляют небольшими порциями безугольный аммиак до образования гидроокисей (pH 7,5-8,0), контролируя реакцию раствора по индикаторной бумаге.

6.2.5 Из горячего раствора после коагуляции осадок отфильтровывают через фильтр "белая лента", промывают 2 раза по 10-15 см^3 горячей дистиллированной воды без CO_2, содержащей 3-4 капли аммиака. Осадок отбрасывают.

6.2.6 К раствору приливают аммиак до pH 9-10 и затем насыщенный раствор углекислого аммония в количестве, равном объему пробы, либо 15-20г углекислого аммония или натрия. Пробу выдерживают при температуре 80-90° С в течение часа, затем охлаждают. Осветленную часть раствора декантируют, осадок отфильтровывают на воронке с фильтром "белая лента", промывают 2 раза по 15 - 20 см^3 холодной дистиллированной воды. Раствор отбрасывают.

6.2.7 Осадок карбонатов на фильтре растворяют минимальным количеством 6 моль/дм^3 соляной кислоты. Осадок на стенках стакана, в котором проводилось осаждение карбонатов, также растворяют и пропускают через фильтр. Фильтр промывают 50 см^3 дистиллированной воды.

6.2.8 В раствор вносят 1 см^3 хлорного железа (10 мг в расчете на металл), 0,5 см^3 30%-ной перекиси водорода и повторяют операции 6.2.4 и 6.2.5 с внесения 1 см^3 хлорного железа. Время отделения второго осадка гидроокиси железа записывают и считают за начало накопления иттрия-90. Осадок отбрасывают.

6.2.9 Фильтрат подкисляют добавлением 1-2 см^3 6 моль/дм^3 соляной кислоты, вносят носитель иттрия (15 мг в расчете на металл) и оставляют для накопления иттрия-90.

6.2.10 Через 17 сут раствор кипятят 15-20 мин для удаления CO_2 и осаждают гидроокись иттрия безугольным аммиаком при pH 7,5-8,0 (см. 6.2.11, примечание 1).

6.2.11 Горячий раствор с осадком фильтруют через фильтр "белая лента" (центрифугируют), осадок промывают 2 раза по 8-9см^3 горячей дистиллированной воды с добавлением 2-3 капель аммиака. Время отделения иттрия от стронция записывают.Фильтрат и промывные воды объединяют и оставляют для определения химического выхода стронция (см. примечания 1,2).

Примечания

1 При необходимости быстрого получения результатов выделение Y-90 можно проводить через 3-5 сут, не дожидаясь равновесия Sr-90 и Y-90. При расчете вносят поправку - коэффициент, учитывающий накопление Y-90.

2 Фильтрат, полученный по 6.2.2, подкисляют 6 моль/дм^3 соляной кислотой, переносят в мерную колбу емкостью 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки, затем тщательно перемешивают, отбирают пипеткой 1см^3 в мерную колбу на 50 см^3 и разбавляют водой до метки. Раствор перемешивают и используют для определения выхода стронция пламенно-фотометрическим методом.

6.2.12 Осадок на фильтре (или в центрифужной пробирке) растворяют в минимальном объеме 6 моль/дм^3 соляной кислоты. Фильтр промывают 2 раза по 3 см^3 подкисленной дистиллированной воды и вносят 1 см^3 раствора хлорида или нитрата стронция (5-10 мг в расчете на металл).

6.2.13 Раствор нагревают на водяной бане и повторяют осаждение гидроокиси иттрия безугольным аммиаком при pH 7,5-8,0.

6.2.14 Раствор с осадком центрифугируют, раствор отбрасывают, осадок промывают 2 раза горячей дистиллированной водой без CO_2 с добавлением 2-3 капель аммиака. Центрифугируют и промывные воды отбрасывают.

6.2.15 Осадок в центрифужной пробирке растворяют в минимальном объеме 1 моль/дм^3 соляной кислоты, добавляя кислоту по каплям до полного растворения осадка. К полученному раствору 1,0-1,5 см^3 добавляют насыщенный раствор щавелевой кислоты до объема 8-10 см^3 и ставят на водяную баню для коагуляции осадка оксалата иттрия (10-20 мин).

6.2.16 Осадок оксалата иттрия отделяют центрифугированием, раствор сливают, а осадок промывают 2 раза по 8-9 см^3 горячей дистиллированной воды, затем 2 раза по 4-5 см^3 этилового спирта. Раствор и промывные воды отбрасывают. К осадку в центрифужной пробирке прилив ают несколько раз по 0,5 см^3 этилового спирта, переносят количественно на предварительно взвешенную алюминиевую подложку,

сушат до постоянного веса при 40-50° С, взвешивают для определения выхода Y-90 весовым методом и измеряют активность Y-90, повторяя измерение на вторые и третие сутки.

7 Определение стронция-90 в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и кормах

7.1 Оксалатный метод определения стронция-90

Метод основан на совместном осаждении оксалатов стронция с равновесным иттрием-90, кальцием и редкоземельными элементами. Дальнейшую очистку иттрия-90 проводят двукратным осаждением его гидроокиси и двойных сульфатов редкоземельных элементов.

Аппаратура, материалы, реактивы:

– аппаратура, материалы, реактивы по 5.1.1.1;

– центрифуга ТУ-5.375-4261;

– растворы титрованные носителей стронция, иттрия, цезия, церия, приготовленные по 5.1.1.2;

– кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч., концентрированная, 2н.,1н., 0,5н. растворы;

– кислота азотная по ГОСТ 4461, х.ч., концентрированная;

– перекись водорода по ГОСТ 10929, х.ч., 30%-ный раствор;

– кислота щавелевая по ГОСТ 22180, х.ч., кристаллическая, насыщенный и 2%-ный водный растворы;

– аммиак водный по ГОСТ 3760, 25%-ный и безугольный;

– калий сернокислый, по ГОСТ 4145, кристаллический и насыщенный раствор в 0,5 н. HCl;

– этиловый спирт по ГОСТ 18300, ректификованный.

Навеску золы исследуемой пробы 20-30 г помещают в термостойкий стакан емкостью 300-400 $см^3$, смачивают водой и вносят по 1 $см^3$ носителей стронция, иттрия, цезия и церия. Приливают концентрированную соляную кислоту из расчета 2-3 $см^3$ на 1 г золы и упаривают содержимое стаканов досуха. После охлаждения стаканов эту операцию повторяют.

Сухой остаток кипятят 20-30 мин в 150-200 $см^3$ 2 н. соляной кислоты и горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр "белая лента" или через воронку Бюхнера. Фильтр с осадком переносят в стакан, заливают 100-150 $см^3$ 2 н. HCl, вновь кипятят 20-30 мин. Раствор отфильтровывают, осадок на фильтре промывают горячей водой. Фильт-

раты объединяют и осаждают оксалаты стронция, кальция, иттрия и других редкоземельных элементов. Щавелевую кислоту добавляют из расчета 15 г на 30 г золы. Осаждение ведут из горячего раствора нейтрализацией его 25%-ным раствором аммиака до pH=1-2 (по универсальной индикаторной бумаге). После отстаивания осадка в течение 10-15 мин теплый раствор отфильтровывают, промывают несколько раз 1-2%-ным раствором $H_2C_2O_4$ и один раз 30 см³ спирта. Фильтрат закисляют концентрированной HCl из расчета 10 см³ кислоты на 100 см³ раствора и сохраняют для определения цезия-137.

Фильтр с осадком оксалатов подсушивают, сжигают и прокаливают в тиглях в муфельной печи при температуре 500-600° С в течение 1-2 ч. Полученные при прокаливании карбонаты растворяют при нагревании в 100 см³ 2 н.HCl. Если осадок растворяется не полностью, добавляют 1 см³ перекиси водорода. Раствор кипятят 10-15 мин для удаления углекислого газа (CO_2), разбавляют до 200-250 см³ дистиллированной водой /без CO_2/ и фильтруют через фильтр "белая лента". Затем из него безугольным аммиаком осаждают гидроокись иттрия при pH 8. После отстаивания осадка его отфильтровывают (или центрифугируют), промывают 2-3 раза горячей дистиллированной водой без CO_2, подщелоченной несколькими каплями аммиака, записывают время отделения иттрия-90 от стронция-90. Операции осаждения оксалатов и разделения стронция-90 от иттрия-90 проводят в течение одного дня. Осадок гидроокисей растворяют в 20-30 см³ горячей 1 н. HCl (с добавлением 1-2 капель H_2O_2), охлаждают до комнатной температуры, насыщают растертым в ступке сульфатом калия до помутнения раствора и, после отстаивания в течение 1-2 ч, выпавший осадок сульфатов церия отфильтровывают и промывают 5-10 см³ насыщенного раствора сульфата калия в 0,5 н. HCl.

В фильтрате определяют иттрий, разбавляя водой до 100-150 см³, кипятят 20 мин и осаждают безугольным аммиаком гидроокись иттрия. После отстаивания осадка основную часть раствора отделяют декантацией. Оставшийся осадок отфильтровывают (центрифугируют), промывают 2 раза по 10 см³ горячей дистиллированной водой без CO_2. Гидроокись иттрия растворяют при нагревании в 10 см³ горячей 1н. HCl. Раствор разбавляют до 20 см³ водой и осаждают оксалат иттрия добавлением равного объема насыщенного раствора $H_2S_2O_4$. После получасового выстаивания на горячей бане и последующего охлаждения до 30-40° С осадок отделяют, промывают водой, спиртом и прокаливают при температуре 800-900° С до Y_2O_3. Окись иттрия наносят на стандартную подложку, взвешивают и вычисляют химический выход:

$$\text{Х.В.} = \frac{m_2 - m_1}{M}, \qquad (2)$$

где m_2 – масса подложки с осадком, мг;

m_1 – масса подложки без осадка, мг;

M – масса введенного в пробу носителя, мг.

Осадок на подложке смачивают спиртом, равномерно распределяют, подсушивают и определяют активность стронция-90 по дочернему изотопу иттрия-90. Скорость счета осадка измеряют в течение трех дней с интервалом в 24 ч, а затем для контроля радиохимической чистоты еще раз через 14 дней (останется 2% иттрия-90).

7.2 Фосфатный метод определения стронция-90

Аппаратура, материалы и реактивы:

– аппаратура, материалы и реактивы те же, что в 7.1;

– аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712, 1%-ный раствор.

Метод основан на предварительном выделении равновесного иттрия-90 из раствора в виде фосфата по реакции $YCl_3+H_3PO_4=YPO_4+3HCl$ с последующей радиохимической очисткой иттрия осаждением его гидроокиси и оксалата и применяется для определения в молоке и др. продуктах животноводства.

Отвешивают навеску золы 20-30 г (при исследовании молока берут всю полученную золу вместе с введенными на стадии озоления носителями), помещают ее в химический стакан, вносят по 1 см^3 носители иттрия, стронция, цезия. Затем золу смачивают водой, приливают 50-60 см^3 концентрированной HCl и упаривают досуха. Операцию повторяют еще один раз. Сухой остаток растворяют при нагревании в 300см^3 2 н. HCl и фильтруют, промывая фильтр горячей 2 н. HCl. В случае проведения процесса доозоления пробы ее растворяют в таком же количестве 2 н. HCl, разбавляют водой до 400-500 см^3 и при нагревании осаждают фосфат иттрия нейтрализацией раствора безугольным аммиаком до pH 3-4 для проб молока и мяса, для проб костей до pH 2-3. После отстаивания осадка раствор фильтруют через беззольный фильтр "красная" или "белая" лента, промывают горячей дистиллированной водой 2-3 раза. Записывают время разделения иттрия-90 и стронция-90.

Фосфат иттрия растворяют при нагревании в минимальном объеме горячей 2н. HCl, разбавляют водой до 30-40 см^3, приливают половину объема насыщенного раствора щавелевой кислоты, нагревают и осаж-

дают оксалат иттрия, нейтрализуя горячий раствор безугольным аммиаком до pH 1-2 и после охлаждения и отстаивания осадка отфильтровывают, промывают на фильтре несколько раз 1% -ным раствором оксалата аммония, спиртом, подсушивают в сушильном шкафу, переносят в фарфоровый тигель и прокаливают при 800-900° С в течение 0,5-1,0 ч. Прокаленный осадок растворяют в 100 см³ горячей 2н. HCl, раствор кипятят для удаления углекислого газа, затем безугольным аммиаком осаждают гидроокись иттрия при pH > 8. Осадок отфильтровывают (или центрифугируют), промывают 1-2 раза горячей свежепрокипяченой дистиллированной водой с 2-3 каплями аммиака и растворяют на фильтре в 10 см³ горячего раствора 1н. HCl (или в центрифужной пробирке в 1 см³ концентрированной HCl). При необходимости (завышенный х.в. иттрия) осаждение гидроокиси повторяют.

Раствор разбавляют до 20 см³ водой, приливают равный объем насыщенного раствора щавелевой кислоты и нагревают почти до кипения. После отстаивания и охлаждения оксалат иттрия отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты, спиртом, переносят в фарфоровый тигель и прокаливают при температуре 800-900° С в течение 0,5-1,0 ч. Окись иттрия охлаждают в эксикаторе, переносят на стандартную подложку, взвешивают и измеряют бета-активность Y-90 аналогично 7.1 .

7.3 Определение стронция-90 в молоке и жидкой кисломолочной продукции без предварительной их минерализации

Метод основан на переводе стронция-90 из молока, кефира и т.д. в сыворотку при pH 4,0-4,5, концентрировании радионуклида в виде оксалатов с носителем стабильным стронцием совместно с другими щелочно-земельными элементами с последующим определением стронция-90 по равновесному иттрию-90 после его накопления.

Аппаратура, материалы и реактивы:

– аппаратура, материалы и реактивы по 5.1.1.1;

– воронка Бюхнера.

Анализируемую пробу молока закисляют 2н. раствором соляной кислоты до pH 4,0-4,5 (из расчета 35-40 см³ 2н. HCl на 1 дм³ молока). Пробы кисломолочных продуктов (кефир, простокваша и т.п.) не закисляют. В случае доставки в лабораторию скисшего молока (pH 5,0-5,5) для закисления его до pH 4,0-4,5 берут 2-5 см³ 2н. HCl в расчете на 1 дм³ продукта. Затем пробы нагревают на кипящей водяной бане (90-100° С) в течение 1 ч или в сушильном шкафу при температуре 100-110° С в течение 3-4 ч.

На водяной бане проводят термическую обработку проб объемом до 1 $дм^3$, при объеме проб больше 1 $дм^3$ - в сушильном шкафу. Во избежание значительного упаривания проб их закрывают пергаментной бумагой, стеклянными крышками и т.п.

После разделения фаз сыворотки и творога и охлаждения, их разделяют фильтрованием через 4-6 слоев марли (отбрасывают творог на марлю). Отфильтрованную сыворотку закисляют до pH 1,0-1,5 6н. соляной кислотой (из расчета 30-40 $см^3$ сыворотки), вносят 2 $см^3$ носителя стронция-90 (200 мг по $SrCO_3$) и 1$см^3$ носителя иттрия (60 мг по Y_2O_3) и тщательно перемешивают. Раствор оставляют на накопление Y-90 на 14 дней.

После накопления жидкость нагревают на плитке до 80-90° С , вносят щавелевую кислоту из расчета 15 г на 1 $дм^3$ сыворотки, затем нейтрализуют раствор аммиаком до pH 3-4 (по универсальной индикаторной бумаге). Осадок оксалатов щелочно-земельных элементов и иттрия оставляют для отстаивания на ночь.

После отстаивания осадка раствор отделяют декантацией. Оксалаты отфильтровывают на воронке Бюхнера или через складчатый фильтр. Осадок промывают один раз 20-30 $см^3$ 1-2%-ным раствором щавелевой кислоты. Фильтр с осадком оксалатов переносят в большой тигель или фарфоровую чашку, подсушивают и сжигают в муфельной печи при температуре 700-800° С в течение 0,5-1,0 ч. Полученные при прокаливании карбонаты растворяют при нагревании в минимальном количестве 2н. HCl.

Если осадок растворяется не полностью, добавляют 2-3 капли перекиси водорода. Раствор кипятят 10-15 мин для удаления углекислого газа, разбавляют до 150-200 $см^3$ дистиллированной водой и фильтруют, если необходимо, через фильтр "белая" лента. Затем из него безугольным аммиаком осаждают гидроокись иттрия при pH > 8. После отстаивания осадка его отфильтровывают (центрифугируют), промывают 2-3 раза горячей дистиллированной водой, подщелоченной несколькими каплями аммиака. Записывают время отделения иттрия-90 от стронция-90. Операции выделения оксалатов и разделения стронция-90 и иттрия-90 проводят в течение одного дня.

Гидроокись иттрия растворяют в минимальном объеме горячей 2н. HCl, разбавляют водой до 30-40 $см^3$, приливают половину объема насыщенного раствора щавелевой кислоты, нагревают и осаждают оксалат иттрия, нейтрализуя раствор аммиаком до pH 1-2. После охлажде-

ния и отстаивания осадка его фильтруют, промывают на фильтре 1-3 раза раствором 1%-ной щавелевой кислоты, спиртом и сжигают при температуре 700-800° С в течение 0,5-1,0 ч в фарфоровом тигле.

Прокаленный осадок растворяют в горячей 2н. HCl (20-30 $см^3$), раствор кипятят для удаления углекислого газа, затем безугольным аммиаком осаждают гидроокись иттрия при pH >8. Осадок отфильтровывают (центрифугируют), промывают 1-2 раза горячей водой с 2-3 каплями аммиака и растворяют на фильтре в 10 $см^3$ горячего раствора 1н. HCl (или в центрифужной пробирке в 1 $см^3$ концентрированной HCl). Раствор разбавляют до 20 $см^3$ водой, приливают равный объем насыщенного раствора щавелевой кислоты и нагревают почти до кипения. После отстаивания и охлаждения оксалат иттрия отфильтровывают (центрифугируют), промывают раствором 1%-ной щавелевой кислоты, спиртом, переносят в фарфоровый тигель и прокаливают при температуре 800-900° С в течение 0,5-1,0 ч. Окись иттрия охлаждают, переносят на стандартную подложку, взвешивают и измеряют бета-активность иттрия-90.

7.4 Выделение иттрия-90 экстракцией моноизооктиловым эфиром метилфосфоновой кислоты

Метод основан на избирательной экстракции моноизооктиловым метилфосфонатом (МИОМФК) иттрия-90 равновесного со стронцием-90 из 0,3-0,4 н. азотнокислых растворов золы пищевых продуктов и растительности и измерения активности.

Аппаратура, материалы и реактивы:

– аппаратура, материалы по 5.1.1.1;

– МИОМФК, 100%;

– растворы носителей по 5.1.1.2.1;

– толуол, х.ч.;

– керосин;

– железо хлорное по ГОСТ 4147, ч.д.а., 14 $мг/см^3$ по железу;

– аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712, ч.д.а., насыщенный раствор;

– кислота азотная ГОСТ 4461, плотность 1,4 $г/см^3$, концентрированная и 1:2;

– кислота соляная ГОСТ 3118, плотность 1,19 $г/см^3$;

– аммиак по ГОСТ 3760, ч.д.а, 25%-ный раствор;

– натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х.ч., 0,1н;

– марля.

Навеску золы, подготовленную по разделу 5, помещают в термостойкий стакан, вносят концентрированную HNO_3 из расчета 1,1 $см^3$ HNO_3 на каждый грамм золы и еще 33 $см^3$ концентрированной HNO_3 для получения 0,3-0,4 н. рабочего раствора, вносят растворы-носители цезия и стронция, подготовленные по 5.1.1.2.1. В растворенную пробу добавляют равный объем воды и кипятят 30 мин, периодически подливая воду по мере изменения объема. Нерастворившиеся частицы промывают водой и отбрасывают. Если после растворения остается большой остаток, его следует отфильтровать, промыть и повторно сжечь при температуре 400-500° С, золу растворить при кипячении в разбавленной 1:2 азотной кислоте.

Далее фильтраты и промывные воды объединяют, помещают в плоскодонную двухлитровую колбу и доводят объем пробы водой до 1$дм^3$. Кислотность раствора должна составлять при этом 0,3-0,4 н. Для контроля за уровнем кислотности из пробы отбирают 1 $см^3$ раствора и титруют 0,1 н. NaOH в присутствии индикатора метилового оранжевого. Кислотность раствора корректируют, добавляя HNO_3.

В раствор вносят последовательно 0,75 $см^3$ толуола, 0,25 $см^3$ керосина и 2,0 $см^3$ МИОМФК и перемешивают в течение 15 мин. Если образовавшийся при этом твердый экстракт недостаточно плотный, в раствор добавляют 2-3 $см^3$ раствора хлорного железа; 5 $см^3$ раствора хлорного железа добавляют в случае, когда твердый экстракт не образовался совсем. Пробы вторично перемешивают до образования твердого экстракта. Экстракт отфильтровывают через двойной слой марли, помещают на алюминиевую подложку и измеряют активность Y-90. Выделенный препарат проверяют на радиохимическую чистоту, проводя измерения в течение трех дней с интервалом в 24 ч.

8 Идентификация и проверка радиохимической чистоты

Проверка радиохимической чистоты проводится путем определения периода полураспада выделенной активности и измерением максимальной энергии бета-спектра путем сравнения полученных значений с табличными для данного изотопа.

Качественно о радиохимической чистоте выделенного препарата можно судить по линейной зависимости (в пределах ошибки измерения) логарифма уменьшения скорости счета от времени.

Проверка радиохимической чистоты выделенного препарата проводится также по определению постоянной распада дочернего изотопа иттрия-90 (λ =1,08.10^{-2} ч$^{-1}$).

В соответствии с законом радиоактивного распада A_t определяют по формуле

$$A_t = A_0 \cdot e^{-\lambda t};\ \text{или}\ \ln\frac{A_0}{A_t} = \lambda \cdot t, \qquad (3)$$

где A_t – активность радионуклида в данный момент времени;

A_0 – активность радионуклида в момент выделения его в чистом виде;

λ – постоянная распада данного радионуклида;

t – время, прошедшее от момента выделения препарата до момента измерения его активности на приборе.

Для проверки изотопной чистоты иттрия-90 достаточно провести пять измерений скорости счета через равные промежутки времени, например через сутки (через каждые 24ч), считая первое измерение начальным – N_0. По результатам измерений рассчитывают среднее значение отношения по формуле

$$\lambda = \frac{2{,}3\left(\lg N_0 - \lg N_t\right)}{24} \qquad (4)$$

Если полученное среднее значение λ=1,08·10^{-2}±0,07·10^{-2}, то полученный препарат – иттрий-90.

При массовых анализах можно проверять отношение скоростей счета одного препарата в день выделения и через 3 сут, выражая полученную величину в процентах. Если полученная величина равна (45±1)%, то препарат иттрия-90 радиохимически чист.

Пример: N_0 = 100 имп/мин; через t=3 сут (72ч);

N_t = 46 имп/мин, тогда

$$\lambda = \frac{2{,}3 \cdot \left(\lg 100 - \lg 46\right)}{72} = \frac{2{,}3 \cdot 0{,}34}{72} = 1{,}0810^{-2}$$

Отношение скорости счета N_t через 3 сут к скорости счета N_0 в день выделения составит:

$$\frac{46}{100}100 = 46\%$$

Отклонение составляет не более 1%, следовательно, препарат – иттрий-90. При массовых анализах следует проводить проверку радиохимической чистоты каждого десятого образца.

gost.e-ecolog.ru