

Применение экстракционной хроматографии для определения активности ^{90}Sr

Н. В. ДУДАРЕВА, С. А. ТАГАЙ, А. К. ДОВНАР, В. А. ШУМИЛИН

Введение

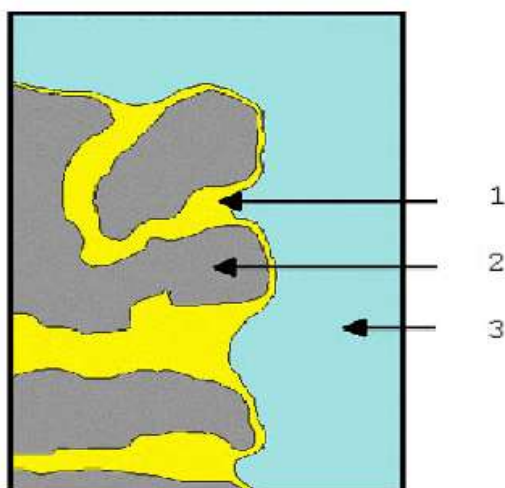
Техногенное загрязнение радионуклидами на территории Республики Беларусь в настоящий момент приобрело статус постоянного компонента биосферы. Вопрос о том, насколько экологически неблагоприятными оказались целые районы страны, сегодня формулируется следующим образом: как обеспечить безопасное проживание на территории этих районов в присутствии нового компонента биосферы. Очевидно, что ответ подразумевает комплексный подход и целую систему мероприятий экологического, экономического и социального направления. Одно из важных мест в этой системе принадлежит радиационному контролю. Уровень радиационного контроля и мониторинговых исследований, призванных определять содержание радионуклидов в объектах окружающей среды, давать качественную оценку и прогноз радиационной обстановки, предопределяется уровнем используемых при этом методических и технических возможностей. Появление полупроводниковых детекторов с высоким энергетическим разрешением, способствующее совершенствованию методов регистрации ядерных излучений, не освободили процесс радиохимического анализа радионуклидов от стадий их индивидуального выделения [1]. Без использования радиохимических методов невозможно определение не только подавляющего большинства α -излучающих радионуклидов, но и ряда β - и γ -излучателей в сложных по химическому и радиоизотопному составу образцах. Среди них радионуклид ^{90}Sr , широко распространенный во многих регионах техногенного радиоактивного загрязнения, продолжает оставаться открытым как объект исследования и контроля для развития методов радиохимического анализа. При определении ^{90}Sr в объектах окружающей среды операции радиохимической очистки остаются необходимыми.

Для определения ^{90}Sr используют, как правило, радиохимические методы с последующим измерением его бета-излучения на радиометрических установках. Разработано большое число методик, основанных на методах осаждения, которые успешно в течение многих лет используются для определения ^{90}Sr подразделениями радиационного контроля [1-4].

Выбор методики определяется совокупностью различных факторов, включающих цель исследований; характер и массу образца; предполагаемый уровень загрязнения; наличие специфических материалов и радиометрической аппаратуры, пределов обнаружения и др. [5]. При прочих равных условиях наибольшего внимания заслуживают простые и экспрессные методы определения ^{90}Sr , характеризующиеся высокой чувствительностью и селективностью.

Благодаря интенсивному развитию теории и техники методов выделения радиоактивных элементов в аналитической практике определения ^{90}Sr появился экстракционно-хроматографический метод. Обзор отечественной и зарубежной литературы показал, что экстракционно-хроматографический метод успешно применяется для определения ^{90}Sr в образцах окружающей среды и является перспективным, поскольку обеспечивает эффективность выделения радионуклида, не требуя большого времени на проведение анализа [6, 7, 8].

Метод экстракционной хроматографии – это вариант сочетания жидкостной экстракции с техникой хроматографии, выполняемый в колонке. Структура экстракционно-хроматографического материала представлена на рисунке 1.



1 – стационарная фаза; 2 – инертный носитель; 3 – подвижная фаза
Рисунок 1 – Структура экстракционно-хроматографического материала

Неподвижной фазой в данной системе является экстрагент или раствор на его основе, сорбированный на твердом пористом носителе. Подвижной фазой является анализируемый водный раствор. В качестве экстрагента при экстракционно-хроматографическом определении ^{90}Sr используют краун-эфиры.

Краун-эфиры представляют собой макрогетероциклические соединения, содержащие в цикле свыше 11 атомов, из которых 4 – гетероатомы, связанные между собой этиленовыми мостиками. Краун-эфиры образуют устойчивые липофильные комплексы с катионами металлов, в основном щелочных и щелочноземельных. При этом катион включается во внутримолекулярную полость краун-эфира и удерживается там благодаря ион-дипольному взаимодействию со всеми гетероатомами. Наиболее устойчивы комплексы с катионами, геометрические параметры которых соответствуют полости краун-эфиров [9]. Таким образом, подбирая подходящий размер полости и заместителя в краун-кольце, можно получить наиболее устойчивый комплекс данного катиона с краун-эфиром.

Селективное комплексное окружение для ионов стронция обеспечивают краун-эфиры на основе 18-краун-6, такие как дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) и дицикло-18-краун-6 (ДЦ18К6) и их производные [10]. Известны работы, в которых экстракционно-хроматографическое определение ^{90}Sr выполняли на пористом сополимере стирола с дивинилбензолом (ТВЭКС), импрегнированном 10 % ДЦ18К6 в тетрагидрофуране [7, 11].

Высокая степень избирательности для ^{90}Sr была достигнута применением в качестве экстрагента 4, 4'(5')-ди-[(трет-бутил) циклогексан]-18-краун-6 (ДТБДЦ18К6), являющегося производным ДЦ18К6 [12, 13]. Структурная формула краун-эфира представлена на рисунке 2.

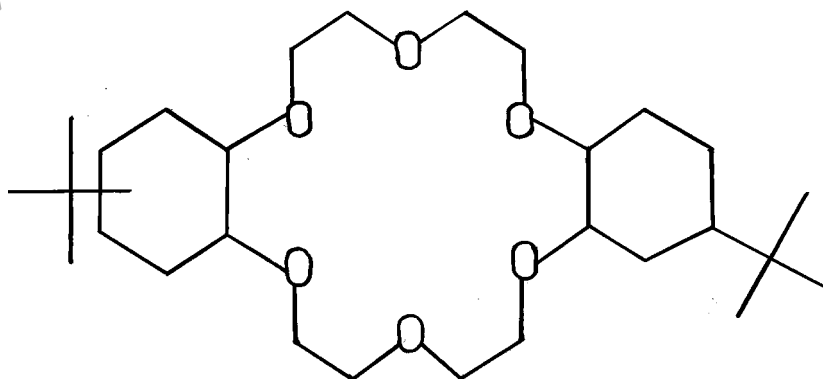


Рисунок 2 – Структурная формула краун-эфира 4, 4'(5')-ди-{трет-бутил-циклогексан}-18-краун-6

ДТБДЦГ18К6 в 1М растворе октанола-1, нанесенный на инертный носитель, стал коммерчески приемлемым и выпускается EICRoM Industries с торговым названием Sr-Resin.

Краун-эфир ДТБДЦГ18К6 проявляет хорошее сродство к ионам Sr, образуя высокоселективные комплексные соединения в результате совпадения между диаметром полости 270-290 пикометров, образуемой короной краун-эфира [11], и диаметром ионов стронция 240 пикометров. Другие катионы (Li, Na, Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) при пропускании через хроматографическую колонку смеси ионов в 3М HNO_3 , не дают устойчивых комплексов с ДТБДЦГ18К6, и они легко вымываются при элюировании 1-5 свободными колоночными объемами элюирующего раствора 0,01 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 3М HNO_3 . Однако, ДТБДЦГ18К6 имеет неплохое сродство к ионам K^+ , Ba^{2+} и некоторым другим, которые практически полностью удаляются из колонки 20 свободными колоночными объемами элюирующего раствора. На последнем этапе ^{90}Sr может быть легко удален с колонки очень разбавленной, 0,05 М HNO_3 , или просто водой.

Идея одновременного использования современных методов регистрации и методов выделения нашла свое конкретное воплощение при разработке методики, соединяющей экстракционно-хроматографический метод выделения ^{90}Sr и регистрацию его излучения на низкофоновых счетчиках.

Материалы и методы исследования

Используя традиционные методы пробоподготовки [14, 15, 16], в предложенной работе осуществляется селективная экстракция ионов стронция краун-эфиром ДТБДЦГ18К6 на хроматографической колонке с его последующей реэкстракцией при элюировании дистиллированной водой, формирование тонкослойного счетного образца, измерение его скорости счета и определение активности с учетом эффективности регистрации.

Начальным этапом работы над методикой явилось изучение характеристик используемого Sr-Resin материала, используемого при экстракционно-хроматографическом выделении стронция, и определение для каждого конкретного случая основных параметров экстракционно-хроматографических колонок: длины, внутреннего диаметра рабочего объема, величины свободного колоночного объема. Правильно выбранный тип колонки и режим элюирования обеспечивают высокую эффективность и селективность разделения стронция от других компонентов исследуемого образца. В экспериментах с реальными водными и растительными пробами нами использовалась колонка диаметром 10 мм, длиной 350 мм, общим объемом 23 см³, рабочим объемом 10 см³, свободным колоночным объемом 6,0–6,5 см³ [17]. Заполнение колонки Sr Resin материалом осуществлялось суспензионным способом. Основные параметры колонок можно варьировать в зависимости от характера исследуемых образцов, количества носителя, аппаратурного окончания и других условий проведения аналитических операций.

При расчетах активностей счетных образцов для каждого радиометра и блока детектирования необходимо получить характеристические зависимости полной эффективности регистрации бета-излучения от используемой геометрии, поверхностной плотности образца. Поэтому следующим этапом при разработке методики был выбор оптимальной геометрии измерения и определение эффективности регистрации бета-излучения счетчика для данной геометрии, вида излучения и его энергии.

Максимальная энергия бета-излучения для ^{90}Sr составляет 0,610 Мэв, для сравнения максимальная энергия ^{90}Y –2,27 Мэв. Для изотопов, обладающих бета-излучением малой энергии, эффективность бета-счета сильно зависит от толщины счетного образца, т.к. в толстослойных счетных образцах происходит ослабление интенсивности бета-излучения в материале из-за эффектов самопоглощения и саморассеяния [18]. Учитывая это, в методике была выбрана геометрия "тонкослойного счетного образца", рассчитано оптимальное количество стабильного носителя, вводимое в пробу перед анализом для формирования счетного образца требуемой геометрии измерения и контроля химического выхода.

Эффективность регистрации бета-излучения в тонкослойном счетном образце определяют для ^{90}Sr (и $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$) в зависимости от времени измерения, прошедшего с момента разделения ^{90}Sr от ^{90}Y .

Эффективность регистрации F находят по формуле:

$$F = \frac{K \cdot N}{A \cdot \omega} \quad (1)$$

где: N – число распадов в минуту от радиоактивного препарата, приготовленного из образцового радиоактивного раствора (ОРР) без вклада дочернего ^{90}Y в первые 3 часа после момента разделения и с учетом вклада дочернего ^{90}Y при проведении измерений в последующие дни;

A – введенная активность ^{90}Sr с учетом поправки на распад, Бк.

Ω – химический выход стронция по стабильному носителю (отн. единицы);

K – коэффициент для пересчета в Бк.

При выполнении данной работы для целей регистрации были использованы следующие средства измерений:

– низкофоновый газовый пропорциональный альфа-бета счетчик типа «CANBERRA-2400» с основной относительной погрешностью измерения бета-излучения не более 15 %. Были рассчитаны значения минимально детектируемой активности счетчика (МДА) и эффективности регистрации ^{90}Sr для различных времен измерения. МДА за 1 час составила 0,074 Бк при эффективности регистрации не менее 20 %;

– низкофоновая газопоточная пропорциональная альфа-бета установка «CANBERRA-5SE/S5APC» с основной относительной погрешностью измерения бета-излучения не более 10 %. Значение МДА установки за 1 час измерения составила 0,027 Бк при эффективности регистрации превышающей 30 %.

Для выделения радионуклида ^{90}Sr в радиохимически чистом состоянии в виде счетного образца, отвечающего требованиям измерения на радиометрических установках, разработанная методика предусматривает выполнение следующих стадий анализа:

– перевод радионуклидов из зольных остатков в растворимое состояние путем выщелачивания 8М HNO_3 при нагревании;

– выделение Sr^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} и других редкоземельных металлов из полученного раствора путем оксалатного осаждения при pH 5-6 и удаление ионов K^+ , Cs^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} и др.;

– разрушение оксалата при обработке концентрированной HNO_3 ;

– выбор и подготовка экстракционно-хроматографических колонок;

– экстракционно-хроматографическое разделение на колонке, в том числе и отделение от ^{90}Y ;

– элюирование ^{90}Sr водой;

– оксалатное осаждение ^{90}Sr при pH=9-10 и изготовление счетного образца;

– измерение скорости счета счетного образца;

– определение химического выхода стронция по стабильному носителю пламенно-фотометрическим методом;

– расчет активности.

Удельную (объемную) активность ^{90}Sr A , Бк/кг (Бк/л), в растительных (водных) пробах рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{K \cdot N \cdot K_{оз} \cdot 1000}{F \cdot m \cdot \omega} \quad (2)$$

где: N – скорость счета за вычетом фона, имп/мин;

$K_{оз}$ – коэффициент озоления (для растительных образцов);

F – эффективность регистрации, отн. единицы;

m – масса золы (объем), взятой на анализ, г (мл);

ω – химический выход ^{90}Sr , отн. единицы;

K – коэффициент для пересчета в Бк;

1000 – множитель для пересчета массы в килограммы (литры).

Результатом измерения удельной (объемной) активности ^{90}Sr в исследуемой пробе является интервал возможных значений, в котором с доверительной вероятностью $P=0,95$ находится истинное значение измеряемой величины A .

$$A_{\text{изм}} - U \leq A \leq A_{\text{изм}} + U. \quad (3)$$

Результат определения удельной (объемной) активности ^{90}Sr A , Бк/кг (Бк/л), представляют в виде:

$$A = A_{\text{изм}} \pm U, \quad (4)$$

где: $A_{\text{изм}}$ – полученное в ходе выполнения измерений значение удельной активности ^{90}Sr в пробе Бк/кг (Бк/л);

A – оцененная удельная (объемная) активность ^{90}Sr в пробе, Бк/кг (Бк/л);

U – расширенная неопределенность результата измерения при доверительной вероятности $P=0,95$. Расширенная неопределенность нужна, чтобы указать интервал, где, как ожидается, заключена большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине [19].

Результаты и их обсуждение

Метрологическая проверка погрешности и нормативов контроля точности по данной методике проводилась в соответствии с СТБ ИСО 5725-2002 [20]. В результате были установлены характеристики прецизионности определения ^{90}Sr , представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики прецизионности определения активности ^{90}Sr в растениеводческой продукции и природных водах с использованием экстракционно-хроматографического метода выделения и измерением активности с применением газового пропорционального счетчика

Определяемый радионуклид	Диапазон УА(ОА), Бк/кг(Бк/л)	Характеристики прецизионности, %			
		стандартное отклонение повторяемости, σ , %	стандартное отклонение воспроизводимости, σR , %	предел повторяемости, r , %	предел воспроизводимости, R , %
^{90}Sr	0, 1-105	10	15	30	45

Использование полученных показателей прецизионности для контроля качества измерений и принятия решений подробно описано в СТБ ИСО 5725-6 (п.4 и п.5).

Для проверки основной относительной погрешности и повторяемости методики проводились эксперименты с использованием контрольных образцов Бел ГИМ, удельная активность ^{90}Sr которых представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Удельная активность ^{90}Sr в контрольных образцах рапса и объемная активность ^{90}Sr в воде питьевой.

Наименование образца	УА (ОА), Бк/кг(Бк/л)
Контрольный образец рапса № 1	72 ± 11
Контрольный образец рапса № 2	127 ± 19
Контрольный образец воды питьевой № 3	$22,5 \pm 6,8$
Контрольный образец воды питьевой № 4	$2,0 \pm 0,6$

Результаты проверки основной относительной погрешности и повторяемости приведены в таблице 3.

Основную относительную погрешность измерений определяли по формуле:

$$\delta = \frac{|A_{сч} - A_o|}{A_o} \cdot 100 \% , \quad (5)$$

где: δ – основная относительная погрешность измерения, %;

$A_{сч}$ – активность, определенная по аттестуемой методике;

A_o – активность в контрольном образце (Бел ГИМ).

Повторяемость (dk) результатов измерений рассчитывали по формуле

$$dk = \frac{|A_1 - A_2|}{A_{cp}} \cdot 100 \% , \quad (6)$$

где: A_1 – активность УА (ОА), полученная в 1 измерении в условиях повторяемости;

A_2 – активность УА (ОА), полученная в 2 измерении в условиях повторяемости.

Таблица 3.

	Удельная (объемная) активность стронция-90, Бк/кг(Бк/л)						
	образец № 1	образец № 1А	образец № 2	образец № 2А	образец № 3	образец № 3А	образец № 4
Измерение 1	78,3	70,8	130	110,7	19,7	17,3	1,7
Измерение 2	75,2	73,5	118,5	118,4	21,8	18,2	1,5
Среднее	76,8	72,2	124,25	114,55	20,75	17,75	1,6
Относительная погрешность, %	7	1	2	10	8	21	20
Повторяемость, Бк/кг	3,1	2,7	11,5	7,7	2,1	0,9	0,2
Повторяемость, %	4	4	9	7	10	7	13

Из приведенных в таблице 3 данных видно, что погрешность измерения удельной (объемной) активности и предел повторяемости не превышают 20 %, что подтверждается результатами выполненных экспериментов с использованием контрольных образцов.

Для подтверждения надежности результатов, получаемых согласно предложенной методике, была проведена оценка качества измерений на тестовых образцах с известным содержанием ^{90}Sr : программа межлабораторных сличений QAP-56 (водный раствор и сухие измельченные растения), сертифицированный материал растений МАГАТЭ (IAEA-156, IAEA-373). Относительное отклонение результатов определения ^{90}Sr экстракционно-хроматографическим методом не превышает 10 % от прописанного значения содержания данного радионуклида в испытанных материалах, что подтверждают данные таблицы 4.

Таблица 4 – Результаты оценки качества измерений на контрольных образцах

№ п/п	Название материала	Вид материала	Прописанное значение, Бк/кг	Экстракционно-хроматографический метод, Бк/кг	Относительное отклонение, %
1	Образцы оценки качества QAP-56	Растения Водный раствор	586,3 7,6	580,6 8,4	-1,0 +10,0
2	Reference Materials IAEA-156	Клевер	10,0	10,7	+7,0
3	Reference Materials IAEA-373	Растения	1011,0	982,2	-2,8

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения метода экстракционной хроматографии для определения ^{90}Sr при проведении радиоэкологического мониторинга и радиационного контроля.

Для определения радионуклидов в пробах "свежих" радиоактивных выпадениях удельный вес собственно радиохимических операций значительно возрастает при использовании традиционных схем очистки [4]. Определение ^{90}Sr в таких пробах требует очистки от мешающего изотопа ^{140}Ba , что предполагает выполнение достаточно трудоемкой стадии хроматного осаждения. В такой ситуации применение экстракционно-хроматографического метода, который значительно упрощает химические операции выделения радионуклидов, может оказаться наиболее эффективным.

Методика была выполнена в составе методических указаний по радиационному контролю при реализации Программы совместной деятельности по преодолению последствий чернобыльской катастрофы в рамках Союзного государства на 2002-2005 годы. После прохождения метрологической проверки погрешности и нормативов контроля точности методика была аттестована как МВИ.МН.2459-2006 «Экстракционно-хроматографический метод выделения и определения активности ^{90}Sr с применением газового пропорционального счетчика в продукции растениеводства и природных водах».

Abstract. The application of extraction chromatography for ^{90}Sr activity determination is considered in the paper. The idea to combine the up-to-date methods of registration and separation has been applied for the sample operation procedure of ^{90}Sr determination in crop production and natural water samples. The procedure consists of two basic steps: 1) separation of strontium from the most inactive and radioactive interferences utilizing extraction chromatography column with crown ether and 2) radioactivity measurement by gas proportional counter with detection limit 0,027 Bq per hour. Reference materials were used to test the obtained results. The procedure developed meets the current requirements of radiation monitoring.

Литература

1. Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов: сб. науч. тр. / Акад. Наук СССР, науч. учреждение "Ин-т геохимии и аналитической химии им. Вернадского; науч. ред. Б.Ф. Мясоедов, А.В. Давыдов. – М: "Наука", 1989. – С. 31–36.
2. Методические указания по определению содержания стронция-90 и цезия-137 в почвах и растениях: методические указания для радиологического контроля / А.В. Кузнецов [и др.]; под ред. Л.М. Державина. – М.: ЦИНАО, 1985. – 64 с.
3. Итоги научных исследований в области радиоэкологии окружающей среды за десятилетний период после аварии на Чернобыльской АЭС: сб. науч. тр./ М-во по чрезвычайным. ситуациям и защите населения от последствий катастроф, науч. учреждение "Ин-т радиологии"; науч. ред. С.К. Фирсакова. – Гомель: Ин-т радиологии, 1996. – 206 с.
4. Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах внешней среды/ А.Н. Марей [и др.]; под ред. А.Н. Марей. – М.: Минздрав СССР, 1980. – 337 с.
5. Павлоцкая, Ф.И. Основные принципы радиохимического анализа объектов природной среды и методы определения радионуклидов стронция и трансурановых элементов / Ф.И. Павлоцкая // Аналитическая химия. – 1997. –Т. 52. – № 2. – С.126–143.
6. Лангрок, Э.Ю. Экстракционная хроматография при поиске сверхтяжелых элементов в природе / Э.Ю. Лангрок, В.П. Миронов, В.П. Кудряшов, А.И. Крюк, В.И. Макаревич // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2000. – № 3. – С. 127–129.
7. Мясоедов, Б.Ф. Проблемы анализа природных объектов при определении содержания и форм нахождения радионуклидов / Б.Ф. Мясоедов, А.П. Новиков, Ф.И. Павлоцкая //

Аналитическая химия. – 1996. – Т. 51. – № 1. – С.124–130.

8. Pin, C. Evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic method for isotopic analysis in geological materials / C. Pin, C. Bassin // *Analytica Chimica Acta*. – 1992. – № 269. – С. 249–255.

9. Химическая энциклопедия: в 5 т./ редкол.: И. Л. Кнунянц (отв. ред.) [и др.] – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 2.

10. Kumar, A. Extraction of radiostrontium from nitric acid medium using di-t-butyl cyclohexano 18crown6 in an aliphatic alcohol mixture diluent / A. Kumar, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda // *Radiochim.* – 1999. – Acta 85. – P. 113–117.

11. Vajda, N. Determination of radiostrontium in soil samples using a crown ether / N. Vajda, A. Ghods-Esphahani, E. Cooper, P. Danesi // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1992. – Vol. 162, N 2. – P. 307–323.

12. Horwitz, E.P. Separation and preconcentration of strontium from biological, environmental, and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether / E.P. Horwitz, M.L. Dietz, D.E Fisher // *Anal. Chem.* – 1991. – Vol 63, № 5. – P. 522–525.

13. Jassin, L.E. Radiochemical separation advancements using extraction chromatography: a review of recent Eichrom users' group workshop presentations with a focus on matrix interferences / L.E Jassin // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2005. – Vol. 263, N 1. – P. 93–96.

14. Радиационный контроль. Подготовка проб для определения ^{90}Sr радиохимическими методами: СТБ 1059–98. – Введ. 01.07.98. – Минск: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1998. – 22 с.

15. Радиационный контроль. Отбор проб поверхностных и сточных вод: СТБ 1057–98. – Введ. 01.07.98. – Минск: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1998. – 6 с.

16. Вода. Общие требования к отбору проб: СТБ ГОСТ Р 51592–2001. – Введ. 01.11.2002. – Минск: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 36 с.

17. Устройство для экстракционно-хроматографического выделения стронция: пат.2279 Респ. Беларусь, МПК 7 G 01N 30/00, 33/00 / С.А. Буздалкина, Н.В. Дударева, А.К. Довнар; заявитель РНИУП «Институт радиологии». – № и 20050054; заявл. 09.02.05; опубл. 30.12.05 // *Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці*. – 2005. – № 4. – С. 75–76.

18. Фурман, А.О. Практикум по применению изотопов и излучений в сельском хозяйстве. Радиометрия (ч. 2) / А.О. Фурман. – выпуск II. – М: С. – х. академия им. К.А. Тимирязева, 1973. – С. 55–65.

19. Ефремова, Н.Ю. Оценка неопределенности в измерениях: Практическое пособие/ Н.Ю. Ефремова. – Мн.: Бел ГИМ, 2003. – 50 с.

20. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений: СТБ ИСО 5725–6–2002 Государственный стандарт Республики Беларусь. – Введ. 09.12.05. – Минск: Госстандарт Респ. Беларусь, 2005. – 43 с.

Республиканское научно-исследовательское
унитарное предприятие «Институт радиологии»

Поступило 19.03.07

Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины