

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ^{137}Cs И ^{90}Sr В МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ

Isotopes of ^{137}Cs and ^{90}Sr are the main polluting nuclides at the territory affected with Chernobyl explosion. Their migration through the food chains is of high danger for inhabitants. The most intensive path seems to be with dairy products. In the deal with that some methods of mentioned nuclides determination with scintillation spectroscopy are described at the present article. Due to low concentration of the nuclides in food the preparation of the samples is analysed.

Введение. По прошествии 20 лет после аварии на Чернобыльской АЭС основными радиоактивными загрязнителями почв остались изотопы ^{137}Cs и ^{90}Sr , образовавшиеся в процессе работы ядерного реактора. Именно они создают основную дозовую нагрузку внешнего облучения человека в загрязненных местностях и внутреннего облучения при поступлении в организм по различным пищевым цепочкам и виде пылевых частиц и аэрозолей.

Одним из наиболее важных источников поступления этих веществ в организм человека являются молоко и молочные продукты. В них концентрация радионуклидов все еще остается заметной в значительной части районов Беларуси, хотя и находится в допустимых пределах и существенно снизилась за прошедшие два десятилетия. Причина относительно высокой зараженности молока состоит в пылевом переносе радиоактивных материалов на поверхности почвы и налипании пыли на поверхности поедаемого крупным рогатым скотом травяного корма. При этом поступление нуклидов в растения через корневую систему также остается важным фактором, усиливающимся по мере проникания радиоактивных веществ в более глубокие слои почвы с ее поверхности вследствие естественных процессов и агротехнических мероприятий.

Основные методы определения радионуклидов. Реальные значения содержания цезия-137 в основных пищевых продуктах значительно ниже нормативного уровня. Так, содержание цезия-137 в исследованных в 2004 г. пробах молока из общественного сектора в 99,8% случаев не превышает 37 Бк/л при допустимом уровне 100 Бк/л; фактическое содержание цезия-137 в мясе говядины значительно ниже допустимого уровня: в 2004 г. в 98,8% проб говядины, произведенной в общественном секторе, содержание цезия-137 не превышало 100 Бк/кг при допустимом уровне 500 Бк/кг, в первом полугодии 2005 г. – 99,8% соответственно.

Рассмотрим основные применяемые в настоящее время методы определения радиоцезия (ограничиваясь актуальным в настоящее время изотопом с атомным весом 137) и стронция-90, которые используются или могли бы быть применены в молочной промышленности.

Гравиметрическое определение цезия возможно в виде сульфата, хлорида, перхлората, перманганата, гексахлорплатината, гексахлор-

станната, гексанитрокобальтата и др. Однако состав осадков зависит от условий проведения реакции, поэтому возникает необходимость переведения осадков в соединения вполне определенного состава. Этот метод при невысокой точности слишком сложен.

Метод нечувствителен к изотопному составу цезия в образце, не гарантирует исключения влияния на результат измерений конкурирующих щелочных металлов. В этой связи его можно рассматривать как этап пробоподготовки для последующих физических измерений активности пробы по заданному изотопу.

Титриметрические методы определения цезия не имеют широкого применения из-за малой селективности. Все они являются косвенными, основанными на предварительном осаждении малорастворимых солей цезия. Среди этих методов особое место занимает комплексонометрическое титрование.

Очевидно, что, как и в гравиметрическом методе, прямое измерение содержания определенного изотопа не достигается.

Фотометрическое определение цезия основано на образовании им окрашенных соединений. Возможности метода зависят от характера взаимодействия цезия с аналитическими реагентами. Однако в настоящее время не найдены избирательно действующие реагенты, образующие с цезием комплексные соединения, обладающие необходимой устойчивостью. Существующие методы большого практического значения не имеют.

Электрохимические методы, также как и фотометрические, не отличаются селективностью. Методики применения их для определения цезия и стронция не разработаны. Следует отметить определенную перспективу применения вольтамперометрических методов с селективными электродами. Однако и в этом случае разделение изотопов оказывается недостижимым. Применение методов изотопного ионообмена для данных целей не исследовалось.

Спектральные методы определения цезия и стронция (эмиссионный спектральный анализ, эмиссионная пламенная фотометрия, атомно-абсорбционная спектроскопия) входят в группу физических методов анализа, характеризующихся высокой чувствительностью и избира-

тельностью по отношению к цезию. Наибольшее развитие получили пламенная фотометрия и метод атомно-абсорбционной спектроскопии.

Достоинством спектральных методов является возможность выполнения измерений без длительной и сложной пробоподготовки. Тем не менее при пороговых измерениях может потребоваться радиохимическое обогащение образцов.

Рентгенофлуоресцентный метод анализа позволяет идентифицировать цезий и проводить количественные оценки. Однако высокая стоимость аппаратуры, опасность рентгеновского облучения персонала, сложность расшифровки спектров ограничивают его применение скорее исследовательской сферой.

Радиохимический анализ в настоящее время, по-видимому, наиболее перспективен, поскольку позволяет до физической стадии анализа существенно повысить концентрацию определяемого радиоактивного вещества путем разделения и очистки, соосаждения, хроматографического разделения, экстракции. В качестве предварительных этапов, как указывалось выше, могут использоваться процессы концентрации изотопов, применяемые в гравиметрии и при титриметрическом анализе. Однако они, как правило, недостаточно эффективны при низких концентрациях измеряемого вещества.

В последнее время найдено немало реагентов, имеющих высокую сорбционную активность по отношению к ионам цезия, например ферроцианиды двухвалентных металлов. Эффективен метод соосаждения микроколичеств цезия с твердой фазой $\text{Na(18-краун-6)BPh}_4$ из водных и водно-этанольных растворов.

Типовая процедура подготовки счетных образцов по стронцию включает два основных этапа:

– высвобождение минеральных веществ в раствор. При этом, поскольку в отличие от методики выделения цезия необходимо учитывать стронций, замещающий кальций в казеине, необходимо добиться денатурации последнего;

– соосаждение радионуклидов $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ оксалатом кальция.

Отметим, что в молоке эти ионы стронция и цезия могут быть связаны с фосфатными группами аминокислоты серина, входящей в полипептидную цепь основного молочного белка казеина, или входить в коллоидные фосфаты, образующие мицеллы в сыворотке молока.

Кальций или похожий на него по химическим свойствам стронций еще на стадии биосинтеза могут включаться как в структуру казеина и участвовать в создании его пространственной структуры, так и в мицеллы коллоидных фосфатов, практически равномерно распределяясь между белком и сывороткой. Напротив, ^{137}Cs не может включиться в структуру казеина и поэтому прак-

тически полностью находится в молочной сыворотке.

Высвобождение минеральных веществ, в том числе и радионуклидов ^{90}Sr , связанных с белковыми молекулами, достигается путем денатурации белка. Изотопы ^{137}Cs и ^{90}Sr , депонированные в фосфатных мицеллах, вытесняются из них избытком ионов натрия.

Для ускорения и упрощения процедуры определения ^{90}Sr в пробах сложного химического состава используют, как и при выделении цезия, обработку крепкими кислотами, например азотной кислотой. Очистка его от мешающих радионуклидов может быть проведена с помощью волокнистого полиэфирного сорбента VS-15, иммобилизованного органическим реагентом из среды 5,5–7,0 М по азотной кислоте, а элюирование стронция – 0,2–0,4 М раствором трилона Б с pH 8–12.

Однако при работе с белковыми препаратами, в частности с молоком, предварительное осаждение белка принято вести соляной кислотой. Перевод стронция из сыворотки в анализируемую пробу может быть проведен, например, путем введения в сыворотку с pH 1–1,5 в качестве сорбента фосфата титана. При этом стронций будет находиться в форме Sr^{2+} . Активность образца после отмывки может быть определена непосредственно в сорбенте.

Установлено также, что высокодисперсный ватерит – метастабильная модификация CaCO_3 – может выступать как эффективный сорбент ионов $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Y}^{3+}$ из нейтральных водных растворов. Сорбция протекает в две стадии. Первая, быстрая, стадия протекает за 15–20 мин и связана с адсорбцией ионов радионуклидов на активных поверхностных центрах. В ходе второй, медленной стадии (протекает 3–4 сут) происходит объемный необратимый захват радионуклидов при переходе ватерита в кальцит по перекристаллизационному механизму. Влияние методов физического воздействия или оптимизация температурных условий не исследованы.

Независимо от применяемых методов пробоподготовки точность и скорость определения радионуклидов зависит от применяемого метода регистрации массовой доли или активности образца. Очевидно, измерения масс даже 1000-кратно обогащенных проб весьма затруднены из-за микроколичеств радиоактивных материалов в продуктах. Поэтому регистрация испускаемого радионуклидами ионизирующего излучения практически во всех случаях обеспечивает более высокую точность.

Определение стронция представляет собой в практически важных случаях более сложную задачу. Применение прямой гамма-спектроскопии при этом затруднено из-за низкой энергии гамма-квантов, а содержание ра-

дионуклида в образцах незначительно. Поэтому основным методом измерения является бета-радиометрия, которой предшествует длительный радиохимический процесс. Такая ситуация при определении ^{90}Sr в пищевых продуктах наблюдалась уже непосредственно после чернобыльской аварии.

Радиохимия стронция в молоке основана на современных представлениях о том, что наличие стронция и иттрия здесь обусловлено их способностью замещать кальций в мицеллах коллоидных фосфатов. Тем самым образование оксалатов кальция, стронция, иттрия «напрямую» в молоке невозможно ввиду их недоступности для взаимодействия с оксалат-ионом. Высвобождение кальция из казеина достигается денатурированием структуры казеина, а высвобождение кальция, стронция, иттрия из коллоидных фосфатов проводится вытеснением ионами натрия. При этом кальций может быть связанным с фосфатными остатками основного молочного белка казеина или входить в коллоидные фосфаты, образующие мицеллы в сыворотке молока.

На этих представлениях основана, в частности, методика ускоренного радиохимического приготовления счетных образцов проб молока, разработанная в НИИФТРИ для Минсельхозпрода Российской Федерации. Процедура проводится в два основных этапа:

- 1) денатурирование молочного белка хлористоводородной кислотой;
- 2) соосаждение с оксалатами кальция оксалатов ^{90}Sr , ^{90}Y с сохранением в счетном образце радиоактивного равновесия этих радионуклидов, сложившегося к моменту анализа исследуемой пробы.

Полное время приготовления счетного образца молока составляет 1,5–2,5 ч в зависимости от жирности, содержания белка и объема пробы.

Радиохимический процесс требует применения семи недорогих реактивов. Измерения активности ведут с помощью серийно выпускаемого бета-спектрометра «Прогресс». Очевидно, метод предполагает суммарное определение двух радиоактивных изотопов.

В белорусском РНПЦ по экспертной оценке качества и безопасности продуктов питания разработан иной, более сложный, но дающий лучшие результаты метод определения стронция-90 в молоке. Процесс выделения соединений стронция-90 из молока, согласно этому методу, включает четыре этапа: 1) обработка проб молока носителями иттрия, цезия и стронция в виде растворов нитратов указанных металлов в 1 н. азотной кислоте; 2) сушка проб молока при 1000°C до образования сухого остатка и его озоление; 3) растворение золы молока в азотной кислоте; 4) экстракционная очистка азотно-кислых растворов золы молока от соединений

стронция-90 путем применения композиций трибутилфосфат – азотная кислота в качестве экстрагента соединений иттрия.

При реализации метода в ходе количественного определения стронция-90 в молоке предусматривается получение счетных образцов массой 150–300 мг для регистрации, как и в московской методике, бета-излучения, что дает возможность использовать для проведения такого анализа импортные низкофоновые бета-радиометры с погрешностью измерений не более 20% и минимальной измеряемой активностью не более 0,5 Бк/кг.

Подобные многостадийные методы часто патентуются. Например, в российском патенте № 19980958 предлагается также использовать бета-спектрометр, а пробоподготовку вести следующим образом. Сначала смешать молоко с соляной кислотой, затем полученный осадок, содержащий радиоактивные элементы стронция-90 и иттрия-90, фильтрованием отделить от реакционной среды и, наконец, подсушить его до постоянной массы, стандартной для применяемого бета-спектрометра. Смешивание молока с HCl вести до pH 4,2–4,5, получение осадка осуществлять путем внесения в полученную смесь сорбента типа РШМС и отфильтровывания реакционной среды через лавсановую ткань. При этом соотношение молоко : сорбент взять равным 25 : 1, встряхивать в течение 10 мин и охладить до 4°C, а перед измерением активности осадок смыть холодной дистиллированной водой и перенести на предварительно взвешенную подложку из алюминиевой фольги.

Украинским Институтом гигиены и медицинской экологии в 2005 г. также предложена методика радиохимической подготовки проб молока. Методика основана на кислотном створаживании молока. Пробу молока объемом 1–2 л окисляют 2 н. соляной кислотой до pH 3 и нагревают в водяной бане до $t = 90\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение двух часов до отделения сыворотки от творожной массы. Сыворотку процеживают через марлю и отфильтровывают затем через фильтровальную бумагу. Объем полученной сыворотки соответствует примерно 85% объема молочной пробы. Авторы методики предполагают, что после радиохимического выделения полученный образец готов к измерениям на бета-радиометре.

Анализ методов определения радиоактивных изотопов цезия и стронция показывает, что независимо от применяемого радиохимического процесса для измерений активности наиболее целесообразно использовать методы сцинтилляционной спектроскопии. Для этих целей ОАО «Атомтех», расположенным в г. Минске, выпускается недорогой и эффективный гамма-бета-спектрометр МКС-АТ1315. Данный прибор представляет собой комбинированное двухдетекторное спектрометрическое и радио-

метрическое средство измерения смешанного гамма-бета-излучения. Устройство комплектуется персональным компьютером и хорошим программным обеспечением, позволяющим получать непосредственно конечный результат с метрологической обработкой. Библиотека спектров дает возможность определения десятков изотопов, в том числе ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th и др.

К достоинствам данного спектрометра относится возможность регистрации гамма-излучения в диапазоне энергий от 50 до 3000 кэВ и бета-излучения в диапазоне граничных энергий от 150 до 3500 кэВ. При этом измерение и накопление аппаратурных спектров гамма- и бета-излучения осуществляется одновременно и селективно.

Спектрометр обеспечивает регистрацию минимальной активности 2 Бк/кг по радионуклиду ^{137}Cs и 20 Бк/кг по изотопу ^{90}Sr при продолжительности измерения не более трех часов. Спектрометр позволяет также учитывать плотности пробы в диапазоне от 0,2 до 1,6 г/см³.

Выводы. В заключение отметим необходимость выполнения рекомендаций по отбору проб молока из тары поставщика. Особенно важным представляется обеспечение однородности продукта путем его тщательного перемешивания без пенообразования. После этого отбор проб производится точечным методом, а полученная выборка объединяется в среднюю пробу, с которой и ведется затем радиохимическая и радиометрическая процедура.