

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Разрешено Минздравом Республики
Беларусь для практического использования

Заместитель министра здравоохранения
Главный государственный санитарный врач
Республики Беларусь



В.И. Ключенович

25 июля 2002 г.

Регистрационный № 121-1102

**МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ
СТРОНЦИЯ-90 ИЗ МОЛОКА**

(инструкция по применению)

Учреждение-разработчик: Республиканский научно-практический центр по экспертной оценке качества и безопасности продуктов питания

Авторы: канд. хим. наук М.Л. Шакур, Е.Г. Роговая

Перейти к оглавлению

ОГЛАВЛЕНИЕ

НАЗНАЧЕНИЕ МЕТОДИКИ	3
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ	3
СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ	4
МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ	5
Требования безопасности, охраны окружающей среды	5
ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА	5
УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ	6
ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ	6
Подготовка рабочих растворов и композиций	6
Определение эффективности регистрации иттрия-90	7
Изготовление счетных образцов молока	8
ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	8
КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	9
ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	11

НАЗНАЧЕНИЕ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает метод приготовления счетных образцов для определения активности стронция-90 в молоке по его дочернему изотопу иттрию-90 после экстракционного выделения иттрия-90.

Метод пригоден для определения активности стронция-90 в цельном (восстановленном, сухом) молоке после установления в нем радиационного равновесия по истечении 14 дней с момента выдаивания (после изготовления). При определении активности стронция-90 в молоке, хранившемся менее этого времени, необходима предварительная консервация путем замораживания в полиэтиленовой или пластиковой таре на срок до наступления радиационного равновесия.

Метод основывается на экстракции трибутилфосфатом из азотнокислого раствора золы молока соединений иттрия с последующим их выделением из экстракта в трибутилфосфате путем реэкстракции водой и разложением до Y_2O_3 с целью получения радиохимически чистых счетных образцов для регистрации бета-излучения иттрия-90.

Диапазон измеряемой активности стронция-90 в пробах молока объемом 1 дм³ составляет 0,5–100 Бк.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

В диапазоне измеряемых активностей 0,5–100 Бк метод обеспечивает выполнение измерений активности стронция-90 с относительной погрешностью, указанной в табл. 1.

Таблица 1

Относительная погрешность измерений активности стронция-90

Диапазон активностей, Бк	Граница погрешности результата измерения, % ($p = 0,95$)
0,5–1	35
1–10	30
10–100	30

СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

- бета-радиометр с погрешностью измерений не более 20% и минимальной измеряемой активностью не более 0,5 Бк;
- весы лабораторные общего назначения типа ВЛР-200 с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания до 200 г, поверочной ценой деления не более 0,5 мг;
- термометр ртутный стеклянный с метрологическими характеристиками по ТУ 25-2021-003-88 с диапазоном измерений температуры от 0 до 100°С со шкалой деления 1°С;
- образцовый радиоактивный раствор стронций-90 — иттрий-90 (ОРР) по ТУ-И-1770-71;
- посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1170-74:
- цилиндры – 50, 100, 500, 1000 см³;
- колбы мерные – 50, 100, 1000 см³;
- пипетки – 1, 10 см³;
- химические стаканы – 50, 150, 1000 см³;
- палочки стеклянные по ГОСТ 21400;
- воронки делительные вместимостью 250 см³ по ГОСТ 25336-82;
- колба Бунзена;
- посуда фарфоровая по ГОСТ 9147-80:
- чашки выпарительные 450 см³;
- тигли фарфоровые № 2;
- воронки Бюхнера № 1;
- печь муфельная типа СНОЛ-16251/11-43 по ТУ 16-681139-86 с терморегулятором до 900°С ;
- плитка электрическая по ГОСТ 14919-83Е;
- лампа инфракрасная типа ДРЛ-250;
- фильтры «синяя лента» по ГОСТ 12026-76;
- бумага индикаторная универсальная с диапазоном измеряемых значений рН 1-10 по ТУ 6-09-1181-76;
- кислота азотная концентрированная, ГОСТ 4661-77, х.ч., насыщенный раствор азотной кислоты в трибутилфосфате;

Модифицированный метод выделения соединений стронция-90 из молока

- нитрат стронция по ГОСТ 5429-74, раствор нитрата стронция в 1N азотной кислоте, 20 мг/см³ в расчете на металл;
 - нитрат цезия по ГОСТ 6985-61, раствор нитрата цезия в 1N азотной кислоте, 20 мг/см³ в расчете на металл;
 - нитрат иттрия по ТУ 6-09-4676, х.ч., раствор нитрата иттрия в 1N азотной кислоте, 33 мг/см³ в расчете на металл;
 - аммиак водный по ГОСТ 24147-80, о.с.ч.;
 - трибутилфосфат по ТУ 6-09-4783-67;
 - нитрат аммония по ГОСТ 22867-77, насыщенный раствор в концентрированной азотной кислоте.
- Допускается применять аппаратуру, посуду и реактивы с метрологическими характеристиками, не хуже указанных. Средства измерений должны быть поверены в порядке, установленном СТБ 8003-93.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение активности стронция-90 выполняют посредством измерения скорости счета бета-излучения счетных образцов иттрия-90, полученных методом экстракционного выделения этого радионуклида из азотнокислого раствора золы молока.

Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений соблюдаются требования:

- основных правил безопасности работы в химических лабораториях;
- инструкции по эксплуатации бета-радиометра 200/LBB фирмы «SILENA»;
- НРБ-2000;
- правил технической эксплуатации электроустановок потребителей (ПТЭ и ПТБ).

ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке полученных результатов допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже лаборанта и изучившие инструкцию по эксплуатации бета-радиометрической аппаратуры.

Лица, занятые изготовлением счетных образцов, должны иметь квалификацию не ниже лаборанта химической лаборатории и должны иметь допуск к работе с кислотами и щелочами.

УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура $20 \pm 5^\circ \text{C}$;
- атмосферное давление 101,3 (+5,4; –15,3) кПа;
- относительная влажность 60 (+25; –30)%;
- мощность эквивалентной дозы гамма-излучения не более 20 мкЗв/ч.

ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Подготовка рабочих растворов и композиций

Растворы носителей иттрия, цезия и стронция готовят путем растворения нитратов соответствующих металлов в 1N азотной кислоте так, чтобы концентрация иттрия в растворе была 33 мг/см^3 , цезия — 20 мг/см^3 , стронция — 20 мг/см^3 по металлу. Для определения химического выхода иттрия по п. 8.2 титр раствора носителя иттрия контролируют по СТБ 1059-98.

Насыщенный раствор азотной кислоты в трибутилфосфате (ТБФ) получают смешением концентрированной азотной кислоты и ТБФ в соотношении 1:2 по объему в делительной воронке с последующим выдерживанием смеси в состоянии покоя до полного ее расслоения, избыток кислоты (нижний слой) удаляют.

Насыщенный раствор нитрата аммония в концентрированной азотной кислоте готовят путем растворения небольшими порциями нитрата аммония до получения насыщенного раствора. Нерастворившиеся кристаллы нитрата аммония отделяют от раствора декантацией.

Определение эффективности регистрации иттрия-90

В делительную воронку вместимостью 250 см³ помещают 35 см³ концентрированной азотной кислоты, 1 см³ образцового радиоактивного раствора с суммарной активностью стронций-90 — иттрий-90 10 Бк/см³, добавляют по 0,5 см³ носителей цезия и стронция и 6 см³ носителя иттрия. Компоненты перемешивают встряхиванием воронки, после чего в нее помещают 15 см³ насыщенного раствора азотной кислоты в ТБФ. Проводят экстракцию в течение 5 мин и содержимое воронки выдерживают до полного расслоения на органическую и кислотную фазы. Их разделяют и отмечают время отделения стронция от иттрия. Нижний слой, содержащий иттрий, используют для повторной экстракции указанным способом, после проведения которой процесс повторяют еще один раз. Органическую вытяжку от первой и двух последующих экстракций сливают в делительную воронку вместимостью 250 см³. Полученный таким образом экстракт промывают 3 раза по 15 см³ насыщенным раствором нитрата аммония в концентрированной азотной кислоте, отбрасывая неорганическую фазу (нижний слой). Из экстракта реэкстрагируют соединения иттрия кипящей дистиллированной водой путем трех последовательных реэкстракций, каждую из которых проводят в течение 1 мин в делительной воронке при расходе дистиллированной воды 20 см³. Водные вытяжки от реэкстракций объединяют и из полученного раствора осаждают гидроксид иттрия концентрированным раствором аммиака при рН 8–9 (контроль по бумаге индикаторной универсальной). Осадок отделяют от маточного раствора на фильтре «синяя лента» на воронке Бюхнера. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, подсушивают и озоляют в течение 2 ч при температуре 900° С до получения Y₂O₃. После охлаждения тигля до комнатной температуры его содержимое измельчают стеклянной палочкой, переносят на предварительно взвешенную алюминиевую подложку, взвешивают и определяют химический выход иттрия (х.в.) в относительных единицах по формуле:

$$\text{х.в.} = \frac{m_2 - m_1}{m}, \quad (1)$$

где m — масса введенного в пробу носителя иттрия, мг;

m_1 — масса подложки, мг;

m_2 — масса подложки с осадком, мг;

Скорость счета полученного образца измеряют по п. 9. Эффективность регистрации иттрия рассчитывают по формуле:

$$\varepsilon = \frac{(n - n_{\phi})e^{\lambda t}}{A \cdot \text{х.в.} \cdot 60}, \quad (2)$$

где n — скорость счета счетного образца, отсч./мин (СРМ);

λ — постоянная распада ^{90}Y ($1,08 \cdot 10^{-2}$), ч^{-1} ;

n_{ϕ} — скорость счета фона, отсч./мин (СРМ);

A — активность иттрия-90, Бк;

х.в. — химический выход иттрия отн. ед.;

t — время с момента разделения стронция и иттрия до выполнения измерений, ч;

ε — эффективность регистрации иттрия.

Изготовление счетных образцов молока

Отбор проб цельного молока для радиационного контроля проводят по СТБ 1051-98. К пробе цельного или восстановленного молока объемом 1 дм³ добавляют 6 см³ носителя иттрия, 0,5 см³ носителя цезия и 0,5 см³ носителя стронция. После перемешивания компонентов смесь упаривают по частям в фарфоровой чашке под инфракрасной лампой или на электроплитке до образования твердого остатка, далее помещают в муфельную печь и выдерживают при температуре 100° С в течение 1 ч. После этого нагрев муфельной печи увеличивают на 50° С через каждые 30 мин до достижения 600° С. Пробу озоляют до белой золы. Содержимое чашки после озоления и охлаждения до комнатной температуры растворяют в 35 мл концентрированной азотной кислоты при температуре 80–90° С. После охлаждения раствора до комнатной температуры проводят экстракционное выделение иттрия-90, получение счетного образца и расчет х.в. иттрия, используя вместо ОРР полученный азотнокислый раствор золы молока.

При анализе сухого молока, его навеску 100 г переносят в фарфоровую чашку, добавляют 6 см³ носителя иттрия, 0,5 см³ носителя цезия, 0,5 см³ носителя стронция и перемешивают компоненты. Чашку затем помещают в муфельную печь и дальнейшую последовательность операций по изготовлению счетного образца и расчет х.в. иттрия осуществляют как и в случае цельного молока.

Химический выход иттрия не должен быть менее 0,6 отн. ед.

Измерение скорости счета образцов осуществляют по МВИ 1264-2000 на бета-радиометре, позволяющем проводить измерения образца весом 150–300 мг.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Удельную (объемную) активность стронция-90 в пробах молока определяют по формуле:

$$A = \frac{(n - n_{\phi}) e^{\lambda t}}{M_{х.в.} \times \varepsilon \times 60} \quad (3)$$

где n — скорость счета счетного образца, отсч./мин (СРМ);

λ — постоянная распада ^{90}Y ($1,08 \cdot 10^{-2}$), ч $^{-1}$;

n_{ϕ} — скорость счета фона, отсч./мин. (СРМ);

M — масса (объем) навески исходного образца продукта, кг (дм 3);

х.в. — химический выход иттрия отн. ед.;

t — время с момента разделения стронция и иттрия до выполнения измерений, ч;

ε — эффективность регистрации иттрия;

A — удельная (объемная) активность стронция-90 в пробе, Бк/кг (дм 3).

О радиохимической чистоте счетных образцов судят по результатам определения постоянной распада (λ) по СТБ 1059-98.

КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Контроль погрешности результатов измерений проводится с целью предотвращения получения недостоверной информации.

В процессе внутреннего оперативного контроля определяется соответствие результатов анализа показателям сходимости, воспроизводимости и точности результатов измерений.

Контроль сходимости результатов анализа проводят путем сравнения расхождения результатов параллельных определений по отношению к среднеарифметическому значению при сравнении с нормативом сходимости d по формуле:

$$\frac{(A_{\max} - A_{\min}) \times 100}{A_{\text{ср}}} \leq d, \quad (4)$$

где A_{\max} — максимальный результат из n параллельных измерений;

A_{\min} — минимальный результат из n параллельных измерений;

D — норматив сходимости, установленный при аттестации и представленный в табл. 2:

Активность стронция-90, Бк/проба	Норматив сходимости, %
0,5–1	64,3
1–10	8,2
10–100	1,9

При превышении норматива сходимости определение активности повторяют. В случае повторного превышения указанного норматива необходимо выяснить и устранить причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Контроль воспроизводимости результатов измерений проводят путем сравнения расхождения между средними значениями активности X_{1cp} и X_{2cp} в двух сериях параллельных измерений ($n \geq 3$) с нормативом воспроизводимости D . Величины X_{1cp} и X_{2cp} должны быть получены с соблюдением норматива сходимости и в различных условиях, например, двумя операторами, при смене партии посуды, реактивов и т.д.

Воспроизводимость признают удовлетворительной, если:

$$(X_{1cp} - X_{2cp}) < D, \quad (5)$$

где D — норматив воспроизводимости, установленный при аттестации методики и равный 29,5 %.

В случае превышения норматива воспроизводимости измерение активности повторяют.

При повторном превышении норматива воспроизводимости должны быть выяснены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устранены.

Контроль воспроизводимости результатов измерений проводится не реже одного раза в квартал.

Контроль точности результатов измерений проводят путем сравнения разности между результатом измерения активности в образце для контроля (x_{cp}) и его аттестованным значением (C) с нормативом контроля точности (K). Норматив при $p = 0,95$ является характеристикой погрешности (Δ). Точность измерения активности в образце для контроля принимают удовлетворительной при соблюдении условия:

$$(x_{cp} - C) < K \quad (6)$$

Если $K > \Delta$, то точность контрольных измерений признается неудовлетворительной, и процедура измерения активности повторяется. При повторном получении неудовлетворительных результатов контроля точности выясняют и устраняют причины. Контроль точности результатов измерений проводят не реже 1 раза в квартал.

Активность стронция-90, Бк/проба	Норматив контроля точности, % ($p = 0,95$)
0,5–1	35
1–10	30
10–100	30

ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений оформляют записью в журнале по форме, приведенной в приложении.

Результат измерения активности стронция-90 представляют в виде:

$$A = A_{\text{cp}} \pm \Delta, p \quad (9)$$

где A_{cp} — среднее значение удельной (объемной) активности пробы, Бк/кг (дм³);

Δ — погрешность измерений;

p — доверительная вероятность (0,95).

Форма оформления результатов измерений записью в журнале

Регистрационный номер пробы	Дата выполнения измерений	Наименование пробы	Вес (объем) пробы, кг (дм ³)	Время с момента разделения стронция и иттрия, ч	Химический выход иттрия, отн. ед.	Скорость счета фона, отсч./мин	Скорость счета образца, отсч./мин	Значение удельной (объемной) активности стронция-90, Бк/кг(дм ³)	Погрешность измерений, %