
МЕТОДИКА

Известия ТСХА, выпуск 1, 1991 год

УДК 621.039.85

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОЙ АКТИВНОСТИ РАДИОНУКЛИДА ^{14}C В ОБРАЗЦЕ ПОЧВЫ БЕЗ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕЛЕВОГО СЦИНТИЛЛЯТОРА

В. К. КУКУШКИН, Я. В. КУЗЯКОВ

(Кафедра применения изотопов и радиации в сельском хозяйстве)

Предложена оригинальная методика определения абсолютной активности ^{14}C в твердых диспергированных веществах. Методика открывает новые возможности для применения гелевых сцинтилляторов, существенно облегчает установление абсолютной активности β -излучателей при работе с твердыми веществами.

Экспериментально установлены основные параметры для непосредственного определения абсолютной активности изотопа углерода ^{14}C в почве.

Использование радиоактивных изотопов в почвенных исследованиях и при оценке радиоактивных загрязнений связано с необходимостью прямого измерения абсолютной активности почвенных образцов без их предварительной химической обработки. В последнем случае обычно применяются экстракция меченых веществ из почвы различными растворителями или при работе с органическими веществами, мечеными по ^{14}C , сжигание почвенного образца с последующим улавливанием образовавшегося газа (CO_2) и измерением активности поглотителя [3, 4].

Метод прямого измерения активности исходного образца позволяет избежать аналитических ошибок,

неизбежных при многократном экстрагировании или сжигании с последующим улавливанием. Результаты прямой радиометрии в отличие от методов, включающих предварительное химическое воздействие, не зависят от подвижности, перехода меченого вещества в неэкстрагируемые формы, а также степени улавливания образовавшихся при сжигании газов.

Распространенными методами прямого измерения активности почвенных образцов являются использование газоразрядного торцового счетчика при постоянной геометрии измерений с известной эффективностью счета, а также метод 2- π счетчика. К недостаткам первого метода относятся относительность скорости счета и низкая эффектив-

ность, что не дает возможности с достаточной достоверностью измерять малые активности изотопов, особенно с низкой энергией излучения (^{14}C , ^3H , ^{35}S). Метод 2-л счетчика, несмотря на высокую эффективность, не получил распространения из-за большой трудоемкости и относительности измерений [1, 2].

Основным методом измерения абсолютной активности β -излучающих изотопов в жидких средах в настоящее время является жидкостно-сцинтилляционный метод, отличающийся высокой эффективностью счета и простотой проведения массовых определений. Однако большинство разработанных методик измерений на бета-спектрометрах применимы для регистрации излучения в жидкой фазе, что требует предварительной химической подготовки образца.

Прямое измерение активности твердой фазы вещества непосредственно в сцинтилляторе можно проводить двумя способами: в обычном жидком сцинтилляторе, когда меченое вещество в виде осадка находится на дне виалы; методом гелевой сцинтилляции, при котором твердая фаза относительно равномерно распределена в объеме сцинтиллятора. Первый способ, несмотря на доступность, обладает, на наш взгляд, такими существенными недостатками, как относительность результатов измерения активности и зависимость их от межфазного распределения меченых веществ между твердой фазой и сцинтиллятором (большинство сцинтилляторов обладают высокой экстрагирующей способностью по отношению к органическим соединениям). Второй способ теоретически предполагает возможность непосредственного измерения абсолютной активности твердой фазы веществ.

Учитывая изложенное выше, нами

были проведены эксперименты, в которых определяли активность ^{14}C в почве в различных сцинтилляторах. Повторность аналитических определений для обычных сцинтилляторов 2-кратная, для гелевого сцинтиллятора — 4-кратная. Исходя из полученных зависимостей устанавливали абсолютную активность образца почвы. Отклонение полученного значения от истинного оценивали на основании результатов измерений приготовленных образцов с известной абсолютной активностью (эталонов).

Определение активности почвы жидкостно-сцинтилляционным методом в обычных сцинтилляторах

Приготавливали образец почвы, содержащий радионуклид ^{14}C . Для этого в воздушно-сухую дерново-подзолистую почву вносили меченый по ^{14}C аланин. Не связанной почвой часть меченого аланина (свободный аланин) была экстрагирована 1 н. KCl. Необязательно сорбировалось 70 % введенного ^{14}C -аланина. Меченую почву высушивали, растирали, просеивали через сито 0,5 мм и отделяли растительные остатки.

При определении активности ^{14}C были опробованы сцинтилляторы марки ЖС (№ 5, 8, 19, 65, 101, 102, 104, 109, 110). В виалы заливали 10 мл сцинтиллятора и засыпали почву (по 0,5 г), которую располагали равномерным слоем по дну виалы. Для осаждения мути образца выстаивались в течение получаса. Оценивали следующие показатели (табл. 1): имп/мин — количество зарегистрированных распадов в минуту; SQP (E) — показатель смещения спектра внешнего стандарта; эфф — эффективность регистрации излучения; %; $\pm M$ —

Т а б л и ц а 1
Зависимость скорости счета для образцов
почвы от вида сцинтиллятора

ЖС	Имп/мин	SQP (E)	Эфф, %	$\pm M$, имп/мин
5	8911	416	84,96	2,42
8	6551	403	84,48	4,97
19	4019	246	65,95	15,20
65	7414	431	85,6	2,20
101	1824	299	75,38	9,60
102	3051	353	81,09	1,73
104	5870	412	84,8	0,33
109	5374	424	85,3	4,41
110	4733	436	85,78	6,69

абсолютная ошибка измерений, имп/мин.

Сцинтилляторы отличаются различной экстрагирующей способностью по отношению к содержащимся в почве органическим веществам, на что указывает различие зарегистрированных распадов (СРМ). Таким образом, скорость счета образца во многом зависит от сцинтиллятора, что неудобно для измерений и позволяет проводить только относительные определения активности. Эффективность регистрации вспышек в различных сцинтилляторах варьирует от 65 до 86 %, она зависит от свойств сцинтиллятора образовывать коллоидные растворы с мелкодисперсными частицами почвы.

Сходимость повторностей результатов измерений для большинства сцинтилляторов хорошая (исключения составляют ЖС-19, ЖС-101, ЖС-110).

На основании результатов проведенного опыта можно сделать следующие заключения:

1) для определения активности методом бесконечно толстого слоя необходимы эталонирование полученных данных с ориентацией на абсолютную активность образца и стандартизация по большому коли-

честву показателей (вид сцинтиллятора и меченого вещества, соотношение сцинтиллятора и твердой фазы, степень сорбции меченого вещества твердой фазой, время между приготовлением и измерением активности образца);

2) использование метода возможно только при работе с веществами, коэффициент экстракции которых заранее определен для данного сцинтиллятора и не меняется в течение эксперимента;

3) описанный метод аналогичен методу торцового счетчика и обладает по сравнению с ним некоторыми преимуществами (например, большей эффективностью счета), но он так же, как и последний, не позволяет производить определение абсолютной активности образца;

4) использование данного метода весьма ограничено, он применяется для проведения относительных измерений активности, при этом необходима большая предварительная методическая работа.

Определение активности почвы с помощью гелевого сцинтиллятора

В обычной практике гелевый сцинтиллятор применяют для определения малых активностей водных растворов, так как данный гель позволяет вносить в виалу объем исследуемого раствора, который более чем в 10 раз превышает таковой для обычных сцинтилляторов, при этом эффективность счета значительно не снижается.

В нашем случае гелевый сцинтиллятор распределяется для равномерного распределения твердой фазы исследуемого вещества по всему объему сцинтиллятора. Это дает возможность многократно увеличивать поверхность твердой фазы, вспышки от излучения с которой

могут регистрироваться ФЭУ.

В основе измерений абсолютной активности β -излучателей лежит определение эффективности счета по кривой гашения, которая строится различными методами (ESR, CSR), а для счетчиков фирмы «Фармация ЛКБ Валлак» также SQP (E) и SQP [1]. Мы пользовались методом построения графика кривой гашения по смещению внешнего стандарта в образце с известной активностью в зависимости от степени гашения — по SQP (E). В качестве гасителя использовали непосредственно твердое вещество — растертую почву.

При равномерном распределении твердой фазы почвы по всему объему гель-сцинтиллятора каждая частица почвы будет одновременно выступать и как излучатель электронов, и как гаситель световых вспышек сцинтиллятора. Исходя из этого, можно предположить, что эффективность счета в данном случае будет зависеть от количества почвы, помещенной в единицу объема сцинтиллятора (чем больше навеска, тем сильнее гашение, а следовательно, ниже эффективность регистрации излучения), и степени растертости почвы (размер частиц будет определять площадь излучающей поверхности и гашение световых вспышек).

В целом основные теоретические предположения можно представить следующей формулой:

$$\text{эфф} = f(V/M; R),$$

где эфф — эффективность счета; V/M — объем сцинтиллятора в расчете на единицу массы почвы; R — размер почвенных частиц.

Зависимость между эффективностью счета и массой почвы — построенные графика гашения по SQP (E). Для изучения данной зависимости (табл. 2) в виалы был внесен раствор ^{14}C -хлорсульфурана. Использовался сцинтиллятор Luma Gel фирмы Lumac. Из 15 виал с известной абсолютной активностью отбирали 7 с близкими значениями этого показателя — в среднем 78970 имп/мин, средняя квадратичная ошибка не превышала 0,6%. В отобранные виалы помещали немеченую дерново-подзолистую почву в количестве от 0 до 100 мг, которая служила гасителем. Затем в сцинтиллятор с почвой добавляли воду и тщательно взбалтывали. Отношение объемов сцинтиллятора и воды равно 2:1 (рекомендовано фирмой Lumac, исходя из зависимости эффективности счета от объема добавленной воды). Суммарный объем сцинтиллятора составляет 15 мл. Данные представлены в табл. 2.

Эффективность счета при увеличении массы почвы закономерно снижается, и эта зависимость вполне удовлетворяет требованиям для построения графика зависимости между эффективностью регистрации излучения и смещением спектра внешнего стандарта — по SQP (E), а следовательно, и для определения

Таблица 2

Зависимость между эффективностью счета и массой почвы

Показатель	Масса навески почвы, мг						
	0	10	20	30	50	70	100
Имп/мин	73 242	68 047	62 393	56 373	46 894	36 047	24 388
Эфф, %	83,26	77,35	70,92	64,08	53,31	40,98	27,72
SQP (E)	351,21	303,54	264,26	230,37	190,63	156,82	125,46

абсолютной активности почвенных образцов.

Исходя из полученных данных, можно выбрать оптимальные величины навески почвы, которые не должны быть слишком малы, чтобы иметь возможность сгладить варьирование распределения метки в почве, иметь достаточную для измерений активность и в то же время обеспечить достаточную эффективность счета. В нашем случае для дерново-подзолистой почвы подходящий интервал лежит в пределах от 30 до 80 мг. Вероятно, для различных типов почв, существенно различающихся по гумусированности и цветности, оптимальные значения навески будут различными. Так, для чернозема подходящий интервал составил от 30 до 60 мг.

Зависимость между эффективностью счета и степенью растертости почвы. Почву (дерново-подзолистую) с сорбированным ^{14}C -хлорсульфуrom растерали до следующих фракций: а) проходящая через сито 0,5 мм; б) проходящая через сито 0,25 мм; в) проходящая через сито 0,1 мм; г) меньше 0,1 мм плюс дополнительное растирание в агатовой ступке в течение 5 мин. В гелевом сцинтиляторе измеряли 50 мг каждой фракции почвы (табл. 3).

При уменьшении размера частиц почвы существенно снижается эф-

фективность счета. Вероятно, высокая дисперсность почвы, а следовательно, и большее количество частиц приводят к повышению эффекта гашения световых импульсов, образующихся в сцинтиляторе. При этом увеличение эффекта гашения не компенсируется повышением скорости счета за счет увеличения поверхности частиц почвы, несущих радиоактивное вещество, и снижения самопоглощения β -излучения почвенными частицами. Установление диапазона оптимального размера частиц почвы (в нашем случае 0,1—0,25 мм) является необходимым условием прямого определения абсолютной активности почвы.

Межфазный переход ^{14}C -хлорсульфуrom между гелем и почвой во времени. Большинство применяемых сцинтилляторов отличается высокой экстрагирующей способностью по отношению к органическим веществам. При помещении почвы, содержащей ^{14}C , в гелевый сцинтилятор будет происходить межфазное распределение определяемого вещества, которое зависит от следующих факторов: а) растворимости меченого вещества в сцинтиляторе; б) степени сорбции его почвой; в) времени взаимодействия почвы со сцинтилятором.

Через 20 ч после приготовления образца достигаются оптимальные значения эффективности счета и максимальные значения абсолютной активности, причем для чернозема временной фактор играет большую роль, чем для дерново-подзолистой почвы (табл. 4). В то же время в обоих случаях 80—96 % максимальной активности определяется через 1 ч после приготовления образцов.

При измерениях активности ^{14}C -хлорсульфуromа в гелевых сцинтилляторах представляет интерес выяс-

Т а б л и ц а 3
Зависимость между эффективностью, скоростью счета и размером частиц почвы

Показатель	Размер частиц, мм			
	0,25—0,5	0,25—0,1	0,1	0,1 + растирание 5 мин
Имп/мин	899,0	970,0	691,6	487,4
SQP (E)	238,8	212,4	165,7	136,6
Эфф, %	65,9	59,7	44,5	32,5
Расп/мин	1348,5	1625,9	1554,6	1499,3

Таблица 4

Зависимость между скоростью счета и продолжительностью периода от момента приготовления образца и временем его измерения

Показатель	t, ч			
	1	2,5	20	24
<i>Дерново-подзолистая</i>				
Имп/мин	681,0	671,0	727,9	730,6
Эфф, %	67,82	67,50	69,97	69,98
Расп/мин	1003	998	1040	1045
<i>Чернозем</i>				
Имп/мин	565,3	626,4	717,3	724,9
Эфф, %	53,03	52,80	55,09	55,19
Расп/мин	1045	1185	1303	1314

нить распределение активности между сцинтиллятором и твердой фазой почвы. С этой целью измеренные образцы гелевой сцинтиллятора с меченой почвой центрифугировали при 1000 об/мин в течение 15 мин до полного отделения твердой фазы от сцинтиллятора. После центрифугирования сцинтилляторы переносили в те же вials (около 1 % геля с почвой остается после переноса в центрифужных пробирках) и проводили измерение, которое показало, что 20—30 % исходной активности образца находится в почве в сорбированном состоянии (табл. 5).

Результаты измерения активности неэкстрагируемой части веществ

Таблица 5

Межфазное распределение ^{14}C -хлорсульфурана

Показатель	Сумма	Центрифугат	Сорбированная часть
<i>Дерново-подзолистая</i>			
Расп/мин	905,0	726,5	178,5
%	100	80,3	19,7
<i>Чернозем</i>			
Расп/мин	965,8	664,3	301,5
%	100	68,8	31,2

ва подтверждают возможность прямого измерения активности твердой фазы почвы.

Измерение почвенного образца с известной абсолютной активностью. Таким образом, экспериментально оценены основные параметры и условия для измерения активности почвы методом гель-сцинтилляции: 1) навеска почвы (M) от 30 до 80 мг с оптимумом 40—50 мг; 2) размер частиц почвы от 0,1 до 0,25 мм; 3) продолжительность периода между приготовлением образца и измерением активности около 20 ч; 4) для построения графика гашения в качестве гасителя рекомендуется непосредственно измеряемая твердая фаза; 5) объем (V) сцинтиллятора и воды 15 мл при их соотношении 2:1.

Конечным этапом эксперимента являлось установление возможности непосредственного определения абсолютной активности методом гелевой сцинтилляции в твердых веществах без их предварительной химической обработки. Для этого был приготовлен раствор ^{14}C -хлорсульфурана с абсолютной активностью 10 485 680 расп/мин/мл. Десятикратное измерение показало, что средняя квадратичная ошибка не превышала 2,3 %. Исходный раствор вносили в дерново-подзолистую почву из расчета 26 130 расп/мин/г, в чернозем — 32 880 расп/мин/г.

Почву тщательно перемешивали и высушивали, после чего измеряли абсолютную активность методами гелевой сцинтилляции и обычной сцинтилляции с предварительной экстракцией хлорсульфурана ацетоном. Повторность 4-кратная. Результаты представлены в табл. 6.

Итак, значения активности почвы, полученные с использованием разработанной методики гель-сцинтилляции, полностью совпадают с ра-

Абсолютная активность ^{14}C в почве, измеренная различными методами (расп/мин/г)

Почва	Метод определения		
	расчетный	гель-сцинтилляция	экстракционный
Дерново-подзолистая	26 100 ± 600	26 800 ± 350	26 000 ± 550
Чернозем	32 900 ± 750	33 000 ± 900	31 900 ± 150

счетными значениями абсолютной активности почвы и также соответствуют данным по вытесняющей экстракции.

Заключение

Предложена методика определения абсолютной активности ^{14}C в твердых измельченных веществах с использованием гель-сцинтиллятора. Методика открывает новые возможности для применения гелевых сцинтилляторов и существенно облегчает установление абсолютной активности β -излучателей при работе с твердыми веществами.

Экспериментально установлены основные параметры для непосредственного определения абсолютной активности изотопа углерода ^{14}C в почве.

Предложенная методика при дополнительной доработке может при-

меняться для определения абсолютной активности β -излучателей как с низкими, так и с высокими энергиями излучения в почве, растениях, микроорганизмах, коллоидных растворах, плохо растворимых порошках, отходах атомной промышленности, а также объектов внешней среды, загрязненных радиоактивными веществами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методическое руководство к практикуму по радиометрии. Ч. I.— М.: ТСХА, 1975.— 2. Фурман А. О. Практикум по применению изотопов и излучений в сельском хозяйстве. Вып. 1. Радиометрия.— М.: ТСХА, 1982.— 3. Amato M.— Soil Biochem., 1983, vol. 15, N 5, p. 611—612.— 4. Detail K. C.— Analyst, 1979, vol. 104, N 1235, p. 151—154.

Статья поступила 15 декабря 1989 г.

SUMMARY

An original technique of determining absolute activity of ^{14}C in hard dispersed substances is proposed. This technique opens new ways for using gel scintillators, makes much simpler the establishing of absolute activity of β -radiators when working with hard substances.

Main parameters for direct determining the absolute activity of carbon ^{14}C isotope have been found experimentally.