Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1 (2009 2) 56-60
~ ~ ~

УДК 556.535.8:546.11.02.3

Изучение влияния различных типов тушения на эффективность измерений трития в объектах окружающей среды

Л.Г. Бондарева[а]*, Н.В. Помозова[б]
[а] Институт биофизики СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок,
[б] Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79 [1]

Received 02.03.2009, received in revised form 10.03.2009, accepted 25.03.2009

Методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии исследовано влияние химических и оптических типов тушителей и гетерогенности на эффективность измерения трития в объектах окружающей среды. Показано, что эффективность измерения трития значительно зависит от класса соединений и строения молекул, а также от интенсивности окраски тушащих агентов и степени гетерогенности исследуемой системы.

Ключевые слова: тритий, жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия, гашение и гетерогенность.

В течение нескольких десятков лет р. Енисей подвергается интенсивному загрязнению техногенными радионуклидами, в том числе и тритием [1]. Тритий – радиоактивный изотоп водорода, который присутствует во всех объектах окружающей среды. Из-за того, что тритий в окружающей среде в основном находится в виде тритиевой воды (НТО), он обладает высокой проникающей способностью. Это приводит к повышению содержания трития в организмах животных и растений.

Наиболее эффективным и доступным методом при измерении трития в жидком состоянии считается метод жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС). Основной проблемой использования данного метода является подбор условий подготовки исследуемых образцов для определения содержания трития, поскольку существуют факторы, способные влиять на спектры излучения и эффективность измерения. К таким факторам относится тушение. Тушение – уменьшение в эффективности системы как результат понижения энергии в ЖС-растворителе, характеризуется величиной индекса тушения tSIE [2]. Наиболее часто встречаются химический и оптический (цветовой) виды тушения.

Химическое, или примесное, тушение происходит при неполной очистке измеряемых образцов от солей или же при дополнительном внесении примесей при подготовке

* Corresponding author E-mail address: lydiabondareva@gmail.com
1 © Siberian Federal University. All rights reserved

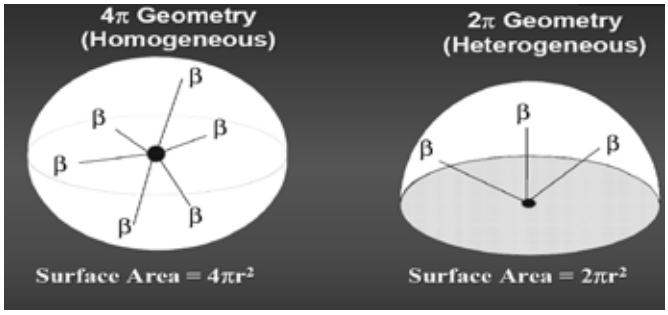


Рис.1. Зоны действия излучения в гомогенном и гетерогенном растворах (Perkin Elmer, Sample Preparation & Liquid Scintillation Counting, 2000)

образцов к измерениям. Величина химического тушения зависит от концентрации солевых примесей в образце. В результате химического тушения происходит поглощение энергии β-частиц с образованием световых квантов.

Оптическое, или цветовое, тушение происходит при наличии окрашивания измеряемых образцов. Это служит причиной затухания фотонов, производимых в растворенном веществе в результате прохождения непосредственно фотона через измеряемую среду. Величина цветового тушения зависит от интенсивности окраски мешающего химического реагента.

В некоторых случаях (например, при исследованиях твердых веществ) на эффективность измерения в значительной степени может влиять неоднородность (гетерогенность) пробы. Для гетерогенной пробы зона излучения представляет собой полусферу, площадь поверхности которой равна $2\pi\ r^2$, тогда как для гомогенного раствора зоной излучения является сфера с площадью $4\pi\ r^2$ (рис. 1).

Целью нашей работы стало изучение влияния различных типов тушения на эффективность измерения трития в различных объектах методом ЖСС.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали несколько типов тушащих агентов: органические соединения – четыреххлористый углерод –CCl_4 (ТХУ), трихлорметан - $CHCl_3$ (ТХМ), циклогексанон – C_6H_8=O (ЦГ), толуол – C_6H_5-CH_3 (ТЛ), которые часто используют в качестве растворителей, и неорганические соединения – раствор соли гидрокарбоната натрия - $NaHCO_3$, азотная кислота – HNO_3, раствор перманганата калия - $KMnO_4$, которые используются при дистилляции образцов.

В качестве неоднородных примесей использовали хлопья измельченного бумажного фильтра.

Во всех исследованиях использовали сцинтилляционный коктейль «Ultima Gold-AB». В чистые виалы наливали сцинтилляционный коктейль. После этого пипеткой в виалу вводили одинаковое для всех образцов количество тритиевой воды (НТО) известной активности, а затем определенный объем тушащего агента – растворы органических и неорганических соединений. Коктейль и агенты смешивали в различных соотношениях (табл. 1, 2). При использовании органических соединений в качестве контроля была выбрана система («Ultima Gold-AB»+НТО) (с активностью трития 4,5 Бк на пробу применяемой во всех системах). Для приготовления исследуемых систем в виалу наливали по 10 мл коктейля, к которому добавляли определенные количества органических соединений. После перемешивания вносили

Таблица 1. Зависимость tSIE и эффективности измерений трития от количества внесенного CCl_4

Внесенный объем, мкл	0	4	12	20	30	50	50	120	150
tSIE	710	649	606	535	475	379	300	220	166
Эффективность, %	56,7	54,5	52,8	49,7	46,7	41,2	35,6	27,7	20,7

Таблица 2. Зависимость эффективности измерений трития от вида химического агента (органические соединения)

Трихлорметан			Циклогексанон			Толуол		
Внесенный объем, мл	tSIE	Эффективность, %	Внесенный объем, мл	tSIE	Эффективность, %	Внесенный объем, мл	tSIE	Эффективность, %
0	729	57	0	729	57	0	729	57
5	108	10	5	203	26	5	724	57
7,5	64,4	5	7,5	155	19	10	721	57
10	39,9	<3	10	122	13			

тритиевую воду (0,5 мл). При использовании неорганических соединений ($NaHCO_3$, HNO_3, $KMnO_4$), независимо от вносимого объема агента, соотношение «раствор : коктейль Ultima Gold-AB» было 8:12. До недостающего объема, т.е. до 8 мл, добавляли бидистиллированную воду. При изучении влияния фактора гетерогенности в систему бидистиллированная вода: («Ultima Gold-AB» +HTO) добавляли различные навески хлопьев. В последних случаях, т.е. для всех видов используемых неорганических соединений, в качестве контроля была выбрана система бидистиллированная вода: («Ultima Gold-AB» +HTO) в соотношении 8:12. После смешивания виалы закрывали пробкой и встряхивали в течение 2 мин до полного смешивания пробы со сцинтилляционным коктейлем. Перед измерениями смесь выдерживалась в темном и прохладном месте в течение 24 ч для стабилизации люминесценции. Время измерений составило 3 ч.

Все измерения проводили с использованием жидкостно-сцинтилляционного спектрометра «Tri-Carb-2800 TR»(США).

Результаты и их обсуждение

Изучение свойств тушащих агентов проводили с помощью определения значения индекса тушения (tSIE), от величины которого зависит эффективность измерений [2]. Все используемые смеси содержали одинаковое количество трития, поэтому эффективность измерения может быть представлена в виде графической зависимости как функции от tSIE.

Зависимость эффективности измерения трития от изменения tSIE от разного количества CCl_4, добавляемого к системе («Ultima Gold-AB»+HTO), представлена в табл. 1 и на рис. 2.

Из литературных данных известно, что в зависимости от модели жидкостно-сцинтилляционного спектрометра и его чувствительности максимальная эффективность измерения трития (~68 %) может быть достигнута при индексе тушения 1000. Минимальная эффективность измерения 0.33 % получена при tSIE = 17,9, а tSIE = 45 и ниже может быть результатом в высокой степени счета фонового излучения (эффективность измерения 3 %) [3].

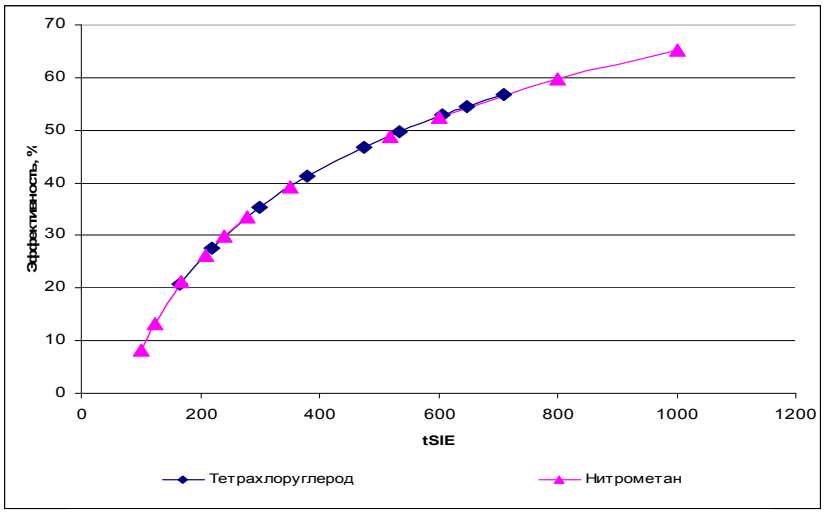


Рис.2. График зависимости эффективности измерения трития от величины индекса тушения

В нашем случае максимальная эффективность измерения трития составила ~57 %, при tSIE = 710. На наш взгляд, это может быть также связано с качественными характеристиками используемого сцинтилляционного коктейля.

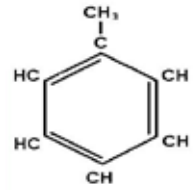
Из представленной зависимости видно, что результаты эксперимента с использованием тетрахлоруглерода совпадают с литературными данными, полученными для нитрометана (рис. 2). Это позволяет сделать вывод о том, что полученная кривая для CCl_4 может быть применена для изучения влияния всех видов тушения для данного прибора и для выбранных условий на эффективность измерения трития.

При использовании растворов других органических соединений получены обратно пропорциональные зависимости эффективности измерения от внесенного количества тушащего агента, что также подтверждает полученную ранее зависимость для эффективности измерения трития (табл. 2).

На основе измерений были построены кривые эффективности измерения трития для изучаемых органических соединений (рис. 3).

Как видно из представленных результатов, эффективность измерения трития меньше всего зависит от вносимых объемов толуола. При изучении влияния других органических соединений на эффективность измерения трития было обнаружено следующее: при использовании одинаковых объемов ЦГ и ТХМ получены значения tSIE, отличающиеся более чем в 2 раза. Мы полагаем, это может быть связано с тем, что строение молекул исследуемых органических соединений значительно отличается.

Так, структура молекулы толуола



содержит бензольное кольцо с чередующимися простыми и двойными связями между атомами углерода (-C=C-). А так как «Ultima Gold-AB» приготовлен на основе толуола в качестве растворителя [4], то внесение любого количества этого растворителя в систему не может в значительной степени повлиять на эффективность измерения трития.

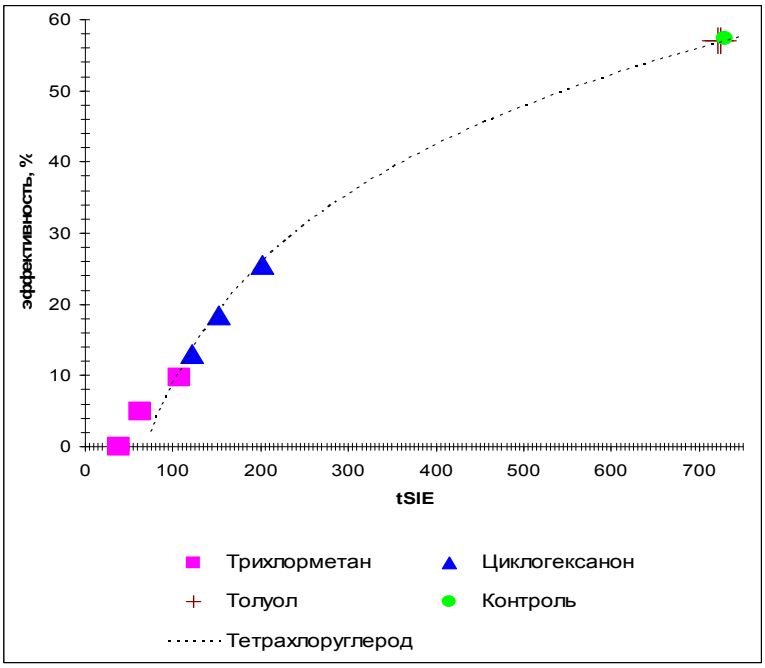
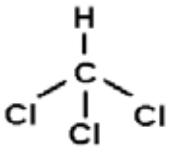
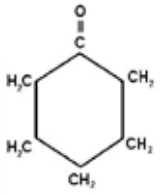


Рис.3. Зависимость эффективности измерений трития от индекса тушения tSIE для органических соединений. Контроль – система («Ultima Gold A» + НТО)

В молекулах других используемых соединений (ТХМ – а и ЦГ – б) такого типа связей нет:



а)



б)

Были получены зависимости для эффективности измерения содержания трития как функции от изменения tSIE при использовании неорганических соединений (табл.3).

Обнаружено, что при смешивании с раствором $NaHCO_3$ через 24 ч произошло расслоение смеси с коктейлем на две несмешивающиеся жидкости. Из литературных данных известно, что использование сцинтилляционного коктейля «Ultima Gold-AB» возможно только в нейтральных или кислых средах. В связи с тем, что раствор гидрокарбоната натрия имеет слабо щелочную среду, это препятствует гомогенизации смеси коктейля и пробы [4]. Поэтому не удалось получить достоверной зависимости значений эффективности измерения от количества внесенного тушащего агента.

Кривая эффективности измерений для других исследуемых неорганических тушащих агентов представлена на рис. 4.

При добавлении азотной кислоты индекс тушения с учетом погрешности практически не изменялся, что согласуется с литературными данными, поскольку такой тушитель, как азотная кислота, способен влиять на эффективность измерения только в том случае, если он присутствует в пробе в очень больших концентрациях (свыше 5 моль/л) [5].

При неоднородности системы, т. е. при добавлении хлопьев, снижение эффективности измерения наиболее выражено при значительном количестве добавляемых хлопьев

Таблица 3. Зависимость эффективности измерений от вида химического агента (неорганические соединения)

HNO_3			$KMnO_4$			Хлопья		
Внесенный объем, мл	tSIE	Эффектив-ность, %	Внесенный объем, мл	tSIE	Эффектив-ность, %	Масса, мг	tSIE	Эффектив-ность, %
0	306	35,8	0	306	35,8	0	306	35,8
0,5	303	35,6	2	307	35,9	5	302	35,5
1	296	35	5	261	31,9	100	296	35,0
1,5	293	34,8	7,5	247	30,5	500	242	30,0
7,5	291	34,2				600	100	11,3

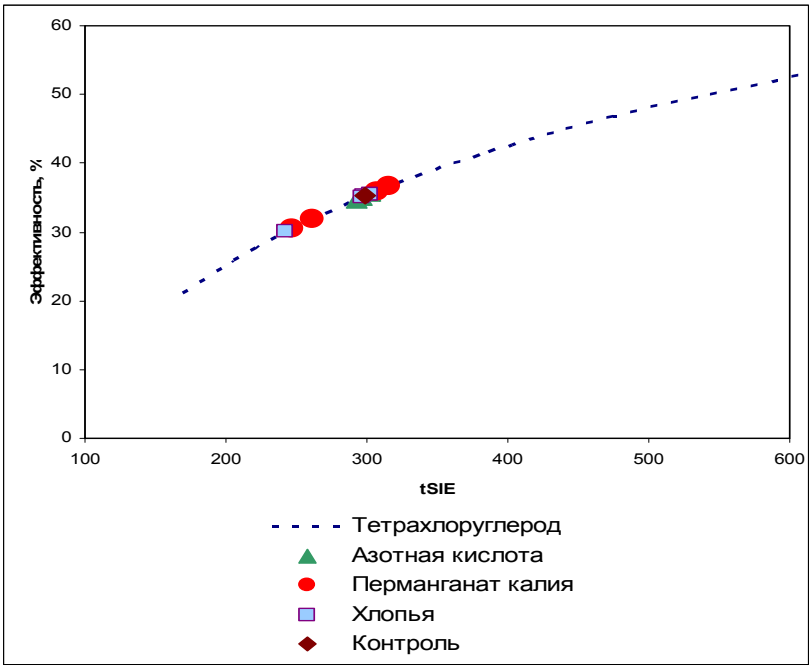


Рис. 4. Зависимость эффективности измерений от индекса тушения tSIE для неорганических соединений. Контроль – система {бидистиллированная вода: («Ultima Gold»+HTO)}

(более 500 мг). Это происходит из-за того, что при добавлении хлопьев в пробе возникают локальные неоднородности. При увеличении количества хлопьев происходит образование агрегатов, а это, в свою очередь, приводит к значительной гетерогенности исследуемых образцов. В таких случаях зона действия излучения представляет собой полусферу, площадь поверхности которой равна $2\pi r^2$, тогда как для гомогенного раствора она имеет значение $4\pi r^2$ [4].

При рассмотрении влияния добавленного раствора $KMnO_4$ на эффективность измерения трития нужно учитывать два фактора: 1) химическое тушение ($KMnO_4$ является сильным окислителем) и 2) оптическое тушение (раствор сильно окрашенный). Нам не удалось учесть вклад каждого из этих факторов, т.к. это требует дополнительных исследований.

При анализе данных, полученных для контрольных растворов, используемых в исследовании влияния различных типов туша-

щих агентов на эффективность измерения трития, было обнаружено следующее. При увеличении содержания воды в системе проба : коктейль с 0,5 до 8 мл эффективность измерения трития уменьшается с 57 до 35,8 %. На наш взгляд, это может быть вызвано тем, что вода по своим физико-химическим свойствам и параметрам может в значительной степени поглощать излучение трития и тем самым является тушащим агентом. Таким образом, в данном случае эффективность измерения трития зависит и от вносимого количества неорганического растворителя, которым служит вода.

По результатам проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Зависимость эффективности измерения содержания трития от количества внесенного CCl_4 полностью совпадает с кривой тушения, приведенной в литературных источниках для нитрометана. Следовательно, полученная кривая может быть использована для исследований рассматриваемых систем с применением метода ЖСС на приборе «Tri-Carb - 2100TR».
2. Эффективность измерения трития значительно зависит от строения молекул, класса соединений, интенсивности окраски тушащих агентов и степени гетерогенности исследуемой системы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-05-00137 и РФФИ-КНФ «Сибирь» №09-05-98002.

Список литературы

1. Bolsunovsky A.Ya., BondarevaL.G. Tritium in surface waters of the Yenisei River basin // Journal of Environmental Radioactivity, 2003. 66. P. 285-294.
2. Packard Instrument Company, Tri-Carb Liquid Scintillation Analyzers: Models 2100TR/2300TR, Operations Manual, 1995.
3. University of Wisconsin - Madison, Radiation Safety for Radiation Workers Handbook, 1998.
4. Perkin Elmer, Sample Preparation & Liquid Scintillation Counting, 2000
5. Packard Instrument Company, The Effect of Quench on Quantitating Alpha Radionuclides by Liquid Scintillation Counting, 2000.

Investigation of the Influence of Various Quenching Types on Efficiency of Measuring Tritium in Environmental Objects

Lidiya G. Bondareva[a] and Natalia V. Pomozova[b]
[a] Institute of Biophysics of SB RAS,
Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia
[b] Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

The method of liquid scintillation spectrometry has been used to investigate the influence of chemical and optical quenchers and heterogeneity on the efficiency of measuring tritium in environmental

objects. It has been shown that efficiency of measuring tritium is significantly dependent upon the class of compounds and molecule structure and on the coloring power of the quenching agents and the degree of heterogeneity of the studied system.

Keywords: tritium, liquid-scintillation spectrometry, quenchers and heterogeneity.