

Vizsgálatok élelmiszerek ^{137}Cs szennyezésének rutinszerű meghatározására

SZENTESI GYÖRGY

Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Békéscsaba

Érkezett: 1971. március 29.

Élelmiszerek ^{137}Cs . tartalmának meghatározására számos eljárás ismeretes, s ezek közül néhányat már *alkalmaztak* is az ország élelmiszerellenőrző és vegyvizsgáló intézeti hálózatában (1). Ezen eljárások szinte mindegyikéről elmondható, hogy időigényesek, bonyolultak, s ezért rutinvizsgálati módszerként alkalmazásuk nehézkes. Az utóbbi időben sok kísérletet végeztünk, hogy a ^{137}Cs . mérés menetét úgy lerövidítsük, hogy a mérés pontossága se csökkenjen közben.

A rendelkezésre álló nukleáris műszerek:
NK-108 typ. energiaszelektív számlálók
GM-csővek
szcintillációs mérőfejek
ólomtornyok.

Figyelembe véve, hogy az élelmiszerek radioaktív szennyezettségét ellenőrző hazai intézetek is hasonló műszerparkkal rendelkeznek, célul tűztük ki olyan ^{137}Cs . mérés kidolgozását, amely ezzel a felszereléssel kellő pontossággal megoldható.

Eddigi méréseink során az élelmiszerek összes radioaktív szennyezettségét, össz-aktivitását

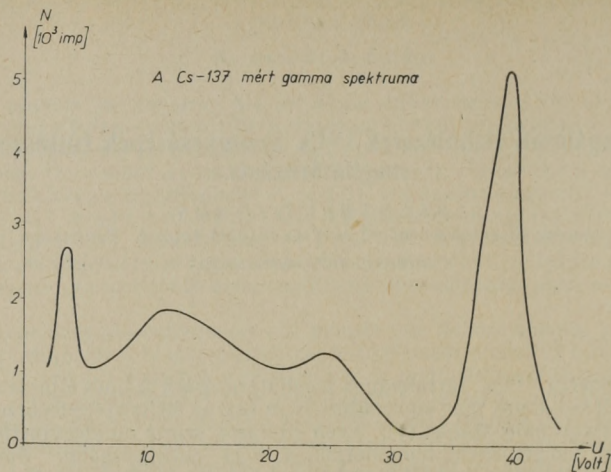
- a) természetes radioaktivitás ^{40}K
- b) fémionfrakció aktivitás ^{90}Sr
- c) maradék aktivitás

komponensekké bontottuk. A maradék aktivitás tartalmazza a ^{137}Cs aktivitását is, de ezenkívül más szennyeződés is a maradék aktivitásban jelentkezik. E munka során két, elvileg lehetséges ^{137}Cs mérési módszert vetettünk össze a maradék aktivitásokkal és egymással is.

Az egyik eljárás:

Spektroszkópiai minőségű szcintillációs mérőfejet (\varnothing 60 mm) gamma-detektorral [NaJ(Tl)] kapcsoltuk NK-108-s számlálóhoz. Differenciális állásban a diszkriminátorfeszültség függvényében felvettük a ^{137}Cs gamma-spektrumát egy nagyobb aktivitású ^{137}Cs forrással (1. ábra).

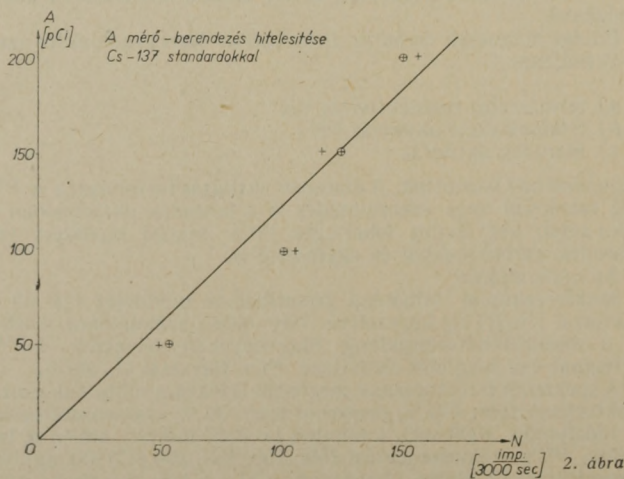
A spektrum fotocúcsának megfelelő értékeket állítottuk ezután a számlálón (detektorfeszültség: 930 V, diszkrim. fesz.: 36 V, csatornaszélesség: 5 V, erősítés: 100, időállandó: 3000 sec), s minden további mérést ebben a beállításban végeztünk. ^{137}Cs etalonsorozattal (50, 100, 150, 200 pCi/500 mg) itt hitelesítettük az összeállítást [2. ábrán a kereszttek (+)], s a következőkben Al-tálcára kimért



1. ábra

500,0 mg minta-hamut vittük minden kémiai vagy fizikai változtatás nélkül az említett mérési rendszerbe.

Feltételezve, hogy minden beütés ^{137}Cs -től származik, az 500,0 mg hamu aktivitásának, s a minta szárazanyagra vonatkoztatott hamutartalmának az ismeretében számolható volt a vonatkoztatási alapra a ^{137}Cs aktivitás. A háttér 1000 imp. körüli volt, s a hasznos jel 0–100-ig változott mintától függően. Értékelésre csak a 20 imp.-nál nagyobb hasznos beütések kerültek. Néhány mintában fly módon mért és számolt ^{137}Cs aktivitást „a₁” későbbi táblázat (1. táblázat) tartalmaz.



2. ábra

A másik mérési módszer:

Alapja a következő: az ammónium-foszformolibdát enyhén savas közegben $\text{Cs}_3[\text{P}/\text{Mo}_3\text{O}_{10}/_4]$ alakban vízben oldhatatlan csapadék formájában köti meg a céziumot (2).

Szükséges műszerek:

azonosak az előbbivel

+ pH-mérő műszer.

Vegyszerigény:

^{137}Cs folyadék etalon

inaktív Cs^+ hordozó oldat [2 mg Cs^+ /ml]

1:2 híg. HNO_3

0,01 n HNO_3

10%-s HNO_3

10%-s NaOH oldat

$\text{NH}_4[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10}/_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (AMP)

univerz. indikátorpapír.

A mérés kivitele:

Üvegszűrőre jól záró, kis porozitású szűrőpapírkorongot helyezünk, s az üvegszűrőt vízlégszivattyúhoz csatlakoztatott szívópalackra tesszük. A szívatást megindítva előzőleg kimért, s kb. 100 ml 0,01 n HNO_3 -ban szuszpendált 300 mg ammónium-molibdofoszfátot (AMP-t) a szűrőre vesszük. Etalon-oldatsorozat készíthető ^{137}Cs -ből inaktív céziumhordozó felhasználásával. Ezen etalonok 50, 100, 150, 200 pCi/100 ml-esek voltak, melyek 10 mg inaktív Cs^+ -hordozót is tartalmaztak. Ph-juk salétromsavra 1,5 legyen. Miután a szűrőn levő AMP-réteg feletti folyadékréteg vastagsága kb. 2 cm-re csökken, óvatosan megkezdjük az egyik etalon felöntését az üvegszűrőre. Célserű nem nagy szívatási sebességet választani. A teljes leszívatás után a szűrőpapírkorongot a csapadékkal együtt Al-tálkára vesszük, infralámpa alatti szárítás után a ^{137}Cs gamma-spektrum fotocúcsában mérjük a beütésszámot az előző eljárásnál ismertetett összeállításban, beállításban és geometriában. Ezt minden etalonra megismételjük. Jó csapadék-átvitel esetén (erre nagyon ügyeljünk!) a hitelesítési grafikon nagyon jól egyezik az előző eljárás során nyert etalon-grafikonnal, ami bizonyítja a Cs^+ ionok megkötődésének 100%-s bekövetkezését, s a ^{137}Cs -nek a nukleáris mérés hibájával történő pontos meghatározásának lehetőségét. A legkisebb etalonnál sem kaptunk 60 imp.-nál kisebb hasznos beütést, s 60 imp.-nál az aktivitás számlálás relatív hibája 1000 imp. háttérrel számolva $\pm 32\%$. [A hitelesítés pontjai a 2. ábrán a bekarikázott keresztek (+)].

A minták mérése:

Pontosan bemért, 10 g körüli (némely esetben még nagyobb mennyiségű) összhamuból indulunk ki. Azt kis mennyiségű 1:2 híg. HNO_3 -al felvesszük. Éjszakai állás után a nem feltárható anyagokat centrifugálással vagy szűréssel eltávolítjuk. 10 mg Cs^+ -hordozót adunk hozzá, s úgy hígítjuk az oldatot kb. 100–150 ml-re vízzel vagy szükség szerint 10%-s NaOH oldattal, hogy a pH-ja salétromsavra 1 és 2 közötti legyen. Ezt az oldatot vesszük az előzőleg leírt módon előkészített és szűrőre vitt 300 mg AMP-re. A szűrés befejezése utána nukleáris számlálás megkezdéséig (amit az etalonokkal teljesen azonos módon végzünk) 30 percet várunk a ^{137}Cs ^{137}Ba egyensúly beállítására. Az egyes minták beütésszámainak, az etalonok beütésszám-aktivitás grafikonjának, s a minták hamutartalmának ismeretében a meghatározott alapra vonatkozó ^{137}Cs aktivitás számolható.

Vizsgálatainkat olyan mintaféleségeken végeztük, amelyekről ismert viszonylag magas K^+ tartalmuk, s így feltételezhető ^{137}Cs szennyezés jelenléte is. Így esett a választás a táblázat mintáira. A háttérsugárzás 1000 imp. körüli volt 3000 sec alatt, s a minták beütésszám terjedelme 0–200 imp. Csak a 30 imp.-nál nagyobb hasznos beütésszámokat vettük figyelembe az értékelésnél. 100 hasznos imp.-nál számítva a nukleáris számlálás relatív hibáját, az $\pm 20\%$ -nál kisebb.

Az e módszerrel (AMP) meghatározott aktivitási adatokat ugyanezen minták maradék aktivitásával, s az előző módszer (közvetlen spektrometria) aktivitási eredményeivel az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Egyes termékek ^{137}Cs aktivitási adatai

	AMP-n mérve	Közvetlen spektrometriával	Maradék aktivitás
	1.	2.	3.
Tej [pCi/liter]	274,4 70,4 110,1 38,9	5,3 — 777,0 —	238,2 91,5 71,9 —
Tejpor [pCi/g sz. a.]	0,4 0,2	— —	0,1 0,8
Paraj [pCi/g sz. a.]	1,8 — 0,6 0,5	— 8,6 3,9 18,0	2,0 2,1 3,5 —
Sóska [pCi/g sz. a.]	0,4 0,3 0,3 —	4,1 — 3,7 5,0	— — — —
Saláta [pCi/g sz. a.]	1,8 3,8 0,4	3,7 3,4 —	— — —
Melasz [pCi/g sz. a.]	0,2	—	—
Rizshéj [pCi/g sz. a.]	2,2	—	1,4

Az 1. oszlop adatai a minták AMP-s módszerrel, a 2. rovat adatai a mintahamuk közvetlen spektrometriás úton mért ^{137}Cs aktivitását tartalmazzák pCi-ben. A 3. rovat a maradék aktivitásokat tünteti fel szintén pCi-ben. A vonatkoztatási alap a tejkénél 1 liter tej, a többi mintánál 1 g száraz anyag.

A táblázat adatai igen elgondolkodtatók. A közvetlen spektrometriás adatok lényegesen különböznek az AMP-n megkötött ^{137}Cs aktivitásoktól. Figyelembe véve, hogy milyen kis mennyiségű hamuk kerülnek közvetlenül, cézium-dúsítás nélkül a mérőhelybe, irreálisnak tűnik, hogy a kapott, viszonylag nagy impulzusszámok csak ^{137}Cs -ből származnának. Igen nagyok a különb-

ségek a maradék aktivitásokkal végzett összevetés során is, bár tudott, hogy ez utóbbit csak ^{137}Cs -től eredőnek venni igen nagy felületesség. A közvetlen spektrometriás adatok azonos mintaféleségeken belül is nagy különbségeket mutatnak (pl. tejek). Bár ez volna a leggyorsabb mérési eljárás, mintáink ^{137}Cs aktivitásszintje e módszer alkalmazását műszerparkunkkal nem teszi lehetővé.

Az AMP a céziumot viszont remekül feldúsítja a leírt körülmények között, más sugárzó anyag nem kerülhet a mérőhelybe. Az egyes mintaféleségeken belül nincs irreális szóródás a ^{137}Cs aktivitásokban. S ahol maradék aktivitás is van, ott szinte mindig kisebb az e módszerrel mért ^{137}Cs aktivitás annál, ami reális is. Logikus az is, hogy a sóskák és saláták kicsiny aktivitásai a maradék aktivitásokban nem jelentkeznek.

A két ismertetett ^{137}Cs mérési módszert összevetve, a foszformolibdátos eljárás a leírt módon élelmiszerek vizsgálatánál rutin mérési eljárásként elfogadhatónak látszik az ismertetett műszerpark mellett. A nukleáris mérések relatív hibáinak átlagát nem találtuk nagyobbak a fémionfrakciónál tapasztaltnál. Előnye az (1)-ben leírt eljárásokkal szemben a hamuk feldolgozásának viszonylag rövid ideje és egyszerű volta. A minták hamuiról feltételezni kell e módszer alkalmazása során, hogy NH_4^+ és Rb^+ ionokat nem tartalmaznak, s 10 g hamu Cs^+ -ből sem tartalmaz 60 mg-nál többet.

I R O D A L O M

- (1) Élelmiszerek és mezőgazdasági termékek radioaktivitásának kialakulása és a szennyezettség vizsgálati módszerei. Szerk.: *Nedelkovits J.* (MÉM élelm. ip. Műszaki Fejl. Főoszt. Budapest. 1968.)
- (2) *De Bortoli, M. és Strichí, J.*: Some chemical procedures for the radiological monitoring of the environment. (EURATOM közl. Brüsszel. 1969.)

ИСПЫТАНИЯ ПО РУТИННОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ Cs – 137

Дь. Сентеш

Автор сравнивает две возможности рутинного измерения загрязнённости пищевых продуктов с Cs – 137. Для осуществления ядерного измерения необходимо иметь в распоряжении энерго-селективный счётчик типа НК – 108, сцинтилляционную измерительную головку с гамма-детектором и свинцовую колонну. Первый способ возможности это непосредственная спектроскопия золы. Второй способ: предварительное закрепление содержания Cs*-золы на фосформolibдате аммония (AMP) и последующий спектрофотометрический анализ. Измерения автора удостоверяют, что последний способ является более точным и считает его подходящим для применения в качестве метода рутинного испытания.

VERSUCHE ZUR ROUTINEMÄSSIGEN BESTIMMUNG DER VERUNREINIGUNG VON LEBENSMITTELN MIT Cs-137

Gy. Szentesi

Die Arbeit befasst sich mit der Vergleichung zweier routinemässiger Messungsmöglichkeiten zur Bestimmung der in Lebensmitteln enthaltenen Verunreinigung Cs-137. Zur Durchführung der nuklearen Messung ist ein energie-selektiver Zähler vom Typus NK-108, ein Scintillations-Messungskopf mit einem Gamma-Detektor und ein Bleiturm erforderlich. Die eine Möglichkeit bietet sich durch unmittelbare Spektrometrie der Asche. Die andere Methode: Vorherige Bindung des Cs*-Gehaltes der Asche an Ammonium-Phosphormolybdat (AMP) und nachfolgende spektrometrische Analyse. Die Messungen des Verfassers bestätigen die grössere Genauigkeit des letzteren Verfahrens und er hält dasselbe auch für routinemässige Untersuchungen geeignet.

INVESTIGATIONS OF THE ROUTINE DETERMINATION OF CS-137 CONTAMINATION IN FOODS

Gy. Szentesi

Two possibilities of the routine measurement of Cs-137 contamination in foods were compared. The nuclear measurements were carried out by means of an energy-selective counter of NK-108 type, a scintillation type sensing probe with gamma detector, and a lead column. One of the tested methods is based on the direct spectrometry of the ash of the food sample while the other on the previous binding of the calcium ion content of the ash by ammonium phosphomolybdate followed by spectrometric analysis. The present measurements proved that the latter method is more accurate. Thus, it is suggested by the author for use as a procedure suitable for routine determinations.

LE DOSAGE DE ROUTINE DE LA CONTAMINATION Cs-137 DES DENRÉES

Gy. Szentesi

La publication compare deux possibilités du dosage de routine de la contamination au Cs-137 des denrées. Afin d'effectuer le dosage nucléaire, il faut disposer d'un compteur sélectif quant à l'énergie (type NK-108), d'une tête de mesure à scintillations avec un détecteur gamma et d'une tour de plomb. L'une des possibilités, c'est la spectrométrie directe des cendres. L'autre méthode consiste de la fixation préalable sur du molybdate phosphorique d'ammonium de la teneur en Cs des cendres suivie de l'analyse spectrométrique. Les expériences de l'auteur démontrent que cette dernière méthode est plus exacte. Celle-ci se prête, à l'avis de l'auteur, aussi aux analyses de routine.