

и дозе 1 кГр (режим 2), в фазу колошения при дозах 2 и 4 кГр (режим 1) и при дозах 2, 4 и 5 кГр (режим 2). В фазу полной спелости действие облучения на пораженность ячменя корневой гнилью почти полностью нивелировалось по сравнению с необлученным контролем (рисунок 4).

Таким образом, в результате проведенного исследования по изучению действия предпосевого электронного облучения на пораженность корней и листьев ячменя фитопатогенными грибами было установлено, что в фазу кущения облучение способствовало статистически значимому увеличению пораженности первого листа независимо от дозы и режима, а также третьего листа при дозах 4 и 5 кГр (режим 1) и при дозе 4 кГр (режим 2). Отмечено, что в фазу колошения не наблюдается статистически достоверных изменений степени поражения листьев темно-бурой пятнистостью; листья 4-7 растений ячменя все были поражены патогенными микроорганизмами на 100% (исключение – 1 кГр режим 1). Электронное облучение также не вызвало статистически значимых отличий от контроля пораженности корневой гнилью, предпосевная обработка способствовала на уровне тенденции снижению пораженности болезнью. Благодаря проведению эксперимента, получены новые сведения о действии различных режимов и доз электронного облучения на фитопатогенные микроорганизмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кекало А.Ю. и др. Защита зерновых культур от болезней /А.Ю. Кекало, В.В. Немченко, Н.Ю. Заргарян, М.Ю. Цыпышева / Куртамыш: ООО «Куртамышская типография», 2017 – 172 с.

2. Особенности численного моделирования многолучевого источника электронов с плазменным эмиттером / В. Т. Астреин, М. С. Воробьев, А. Н. Козырев, В. М. Свешников. // Современные проблемы математического моделирования: сборник трудов XVIII Всероссийской конференции-школы молодых исследователей. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2019. — С. 156.

ВОЛОКНИСТЫЙ АНИОНИТ ФИБАН А-1 ДЛЯ РАДИОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛУТОНИЯ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

FIBROUS ANION EXCHANGER FIBAN A-1 FOR RADIOCHEMICAL DETERMINATION OF PLUTONIUM IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

**В. Н. Забродский¹, В. Л. Самсонов¹, С. В. Есипович¹,
А. Е. Матус¹, Н. Н. Маскаленко¹, А. П. Поликарпов²
V. N. Zabrotski¹, V. L. Samsonov¹, S. V. Yesipovich¹,
A. E. Matous¹, N. N. Maskalenka¹, A. P. Polikarpov²**

¹Государственное учреждение «Республиканский центр по гидрометеорологии,
контролю радиоактивного загрязнения и мониторингу окружающей среды»
г. Минск, Республика Беларусь
zvn@hmc.by

²Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии
Национальной академии наук Беларуси»
г. Минск, Республика Беларусь

¹State institution «Republican center for hydrometeorology, control of radioactive contamination and
environmental monitoring» (Belhydromet)

²State Scientific Institution «Institute of Physical and Organic Chemistry
of the National Academy of Sciences of Belarus»
Minsk, Republic of Belarus

Расширен перечень ионообменных сорбентов, которые могут быть использованы для радиохимического определения плутония в объектах окружающей среды. С использованием различных анионообменных сорбентов и способов приготовления счетной мишени выполнен радиохимический анализ одного и того же образца почвы; сопоставлены альфа-спектры полученных счетных образцов. Рассмотрены некоторые методические особенности радиохимического определения Pu в почве. Сделан вывод, что отечественный волокнистый анионит ФИБАН А-1 может быть использован для радиохимического определения Pu.

The list of the ion exchange sorbents to be used for the radiochemical determination of Pu in environmental samples is expanded. Different anion-exchange sorbents as well as various methods of preparation of final alpha-counting targets were used to analyze the same soil sample. The obtained alpha-spectra were compared between themselves; some methodological peculiarities of the radiochemical determination of Pu in soil were examined.

Conclusion was made that fibrous anion exchanger FIBAN A-1, produced in Belarus, could be used for radiochemical determination of Pu in environmental samples.

Ключевые слова: ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{242}Pu , почва, анионообменный сорбент, ФИБАН А-1, альфа-спектрометрия, микроосаждение, фторид церия, электроосаждение, Чернобыльская АЭС.

Keywords: ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{242}Pu , soil, anion-exchange sorbent, FIBAN A-1, alpha-spectrometry, microprecipitation, cerium fluoride, electrodeposition, Chernobyl NPP.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2023-1-132-136>

Со временем, на фоне относительно стабильной величины дозы облучения населения от космического излучения и излучения от естественных (примордиальных) радионуклидов уменьшается величина вклада в суммарную дозу облучения населения Беларуси от чернобыльских радионуклидов. Это обусловлено относительно невысокими периодами полураспада основных дозообразующих радионуклидов чернобыльских радионуклидов – ^{137}Cs и ^{90}Sr . В то же время ^{241}Am , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , обладающие более продолжительными периодами полураспада – от 87,7 года для ^{238}Pu до 24113 лет для ^{239}Pu - еще долго будут рассматриваться в качестве источника радиологической опасности на загрязненных после Чернобыльской катастрофы землях. По этой причине остаются актуальными вопросы радиационного контроля, включающие в себя радиохимическое определение альфа-излучающих нуклидов в почве.

Цель работы заключалась в оценке возможности использования отечественного ионообменного сорбента ФИБАН А-1 [1] для радиохимического определения Pu в объектах окружающей среды.

Обработка проб и испытания проводились в июле 2022 – январе 2023 г. в отделе радиометрии и радиохимии службы радиационного мониторинга государственного учреждения «Республиканский центр по гидрометеорологии, контролю радиоактивного загрязнения и мониторингу окружающей среды» (Белгидромет). В качестве объекта испытаний использовался образец почвы, отобранный на пункте наблюдений (ландшафтно-геохимическом полигоне) Лесок на территории Полесского государственного радиационно-экологического заповедника. Предварительно почва подвергалась гомогенизации путем просеивания через сито с размером ячейки 1 мм.

Метод испытаний основан на:

- разрушении органического вещества почвы путем прокаливании пробы при температуре 550°C в течение 6 часов,
- выщелачивании озоленной навески 7,5 М азотной кислотой,
- внесении в пробу индикатора химического выхода (трассера) ^{242}Pu (National Physical Laboratory, UK),
- концентрировании плутония (IV) из 7,5 М азотной кислоты с использованием анионита, находящегося в азотнокислой форме, с последующей радиохимической очисткой,
- десорбции плутония элюирующим раствором (0,1 М $\text{NH}_4\text{I}/10$ М HCl),
- выделении изотопов плутония на мембранный фильтр с диаметром пор 0,1 мкм путем соосаждения с осадком фторида церия,
- регистрации альфа-излучения ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{242}Pu на альфа-спектрометре «Alpha Analyst» (Canberra), включающем многоканальный анализатор и полупроводниковые кремниевые детектора альфа-излучения с площадью активного слоя 450 мм^2 и энергетическим разрешением 21 кэВ.

В соответствии с рекомендациями МАГАТЭ [2] выщелачиванию подвергалась 50 г навеска озоленной почвы. Относительно высокая масса навески способствовала более высокой представительности образца и сглаживала возможное неоднородное распределение Pu по материалу пробы. Одна десятая объема выщелата отбиралась для радиохимического определения ^{238}Pu и $^{239+240}\text{Pu}$; в отобранный объем вносилось необходимое количество трассера ^{242}Pu . Применение для выщелачивания 7,5 М азотной кислоты упрощает процедуру радиохимического анализа, так как именно в этой среде производится концентрирование Pu анионообменным сорбентом на следующей стадии метода. Ионообменные сорбенты размещались в стеклянные колонки диаметром 1 см. Высота слоя сорбента колебалась от 8 – 9 см для смолы AG 1x8 и 12 – 13 см для АВ-17-8 и ФИБАН А-1. Плотность набивки в последнем случае составляла $0,15\text{ г/см}^3$.

Для десорбции плутония с колонки использовался свежеприготовленный элюирующий раствор – 0,1 М $\text{NH}_4\text{I}/10$ М HCl . После прохождения колонки этот раствор выпаривался до влажных солей, к полученному остатку прибавлялись 1–2 мл концентрированной азотной кислоты и полученный раствор выпаривался досуха. Последняя обработка производилась 2–3 раза до получения белого осадка. Цель этих операций заключалась в удалении йода, конвертации хлоридов в нитраты, окислении Pu(III) до Pu(IV).

К основным способам приготовления счетных образцов для альфа-спектрометрии относятся электроосаждение и соосаждение целевых радионуклидов с микрограммовыми количествами фторидов редкоземельных элементов (Ce, Nd, La) с последующей микрофильтрацией. Принято считать, что образцы, приготовленные методом электроосаждения, отличаются лучшим энергетическим разрешением и физической стабильностью. В то же время показано, что счетные образцы, подготовленные путем соосаждения радионуклидов с микрограммовыми количествами фторидов РЗЭ, обеспечивают достаточное разрешение и имеют преимущество в скорости приготовления и более высоком химическом выходе [3].

При изготовлении счетных образцов методом микроосаждения нами использовались рекомендации специалистов компании Eichrom [4]. В соответствии с этими рекомендациями сухой остаток, получающийся в результате

вышеописанной обработки элюирующего раствора, растворяется в 0,05 М HNO₃. Далее в этот раствор прибавляется аликвота раствора церия (50 мкг в расчета на Се) и 1 мл концентрированной HF. Фильтрование полученной композиции через мембранный фильтр с диаметром пор 0,1 мкм производится через 20–30 мин. После приклеивания фильтра на металлическую подложку с помощью двустороннего скотча он высушивается и хранится в чашке Петри вплоть до измерения на альфа-спектрометре.

В случае приготовления счетного образца методом электроосаждения использовался метод Talvite [5]. Для доведения pH до необходимого значения pH, равного 2,2; через раствор пропускаться газообразный аммиак. Величина pH контролировалась с помощью тонкого электрода HI 1083 (HANNA Instruments). Электроосаждение производилось на электроохлаждаемой установке Electro-Alpha (Canberra Eurisys SA), обладающей следующими параметрами: скорость вращения анода – 10 мин⁻¹, напряжение на электродах 10 В, ток 1,2 А, диаметр электрополированной подложки из нержавеющей стали - 19 мм; продолжительность электролиза составляла 1 час.

Испытаниям подвергались анионообменные сорбенты, приведенные в таблице 1.

Проверка работоспособности ионообменных смол осуществлялась с помощью модельных растворов, получаемых путем введения радиоактивной метки (²⁴²Pu) в раствор 7,5 М HNO₃. На выходе колонки собирались следующие растворы:

1. раствор после загрузки модельного раствора вместе с промывкой (7,5 М HNO₃).
2. Промывочный раствор 10 М HCl (используется для десорбции изотопов Th и U).
3. Элюирующий раствор.

В результате проведенных испытаний оказалось, что анионит компании Eichrom (AG1x8), произведенный более 14 лет назад, не выдерживает предусмотренной методикой промывки смолы 10 М раствором соляной кислоты. Такой же результат был получен при испытании смолы АВ-17-8, произведенной в Уфе в ноябре 2019 г. (гарантийный срок хранения – 1 год). Одноименная смола, произведенная в Китае (Rusin Tech Co Ltd), продемонстрировала вполне удовлетворительную работоспособность, несмотря на истечение гарантийного срока годности. В то же время, при уменьшении скорости промывки ионообменной колонки 10 М раствором HCl наблюдалось снижение химического выхода, что может указывать на разрушение смолы под воздействием концентрированного раствора HCl.

Таблица 1

Информация о сорбентах, а также результатах их испытаний с целью определения содержания ²³⁸Pu, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu в почве

Сорбент, производитель	Дата выпуска	Гарантийный срок	Работоспособность	Ориентировочная стоимость на декабрь 2022 г.
AG 1x8, 100-200 mesh, Cl ⁻ Eichrom	2008 (ориентировочно)	2 года согласно информации с сайта производителя 2022 г.	Не выдерживает обработки 10 М HCl	Получен в рамках проекта ТАСИС 1250 руб. / 25 л (минимальная упаковка)
АВ-17-8 ООО «СМОЛЫ»	11.2019	1 год	Не выдерживает обработки 10 М HCl	
АВ-17-8 Rusin Tech Co Ltd	04.2019	1 год	Работоспособен	
AG 1x8, 100-200 mesh, Cl ⁻ , Bio-Rad	05.2022	3 года	Работоспособен	3000 руб. / 0,5 кг
Анионообменное волокно ФИБАН А-1 ИФОХ НАН БЕЛАРУСИ	12.2020	3 года	Работоспособен	150 USD / кг (420 руб. / кг)

В таблице 2 представлены результаты анализа одного и того же почвенного образца с использованием различных сорбентов и способов приготовления счетных образцов. Продолжительность измерений колебалась от 103030 до 170470 с, количество прибавляемого трассера составляло от 15 до 51 мБк.

Таблица 2

Результаты анализа выщелата одной и той же пробы с использованием различных сорбентов и способов приготовления счетного образца

Используемый сорбент	Способ приготовления счетного образца	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, Бк/кг	²³⁸ Pu, Бк/кг	Химический выход, %	ПШПВ, кЭВ
АВ-17-8 Rusin Tech Co Ltd	Микроосаждение с CeF ₃	14,6±1,5	6,0±0,7	101	64–73
AG 1x8, - Bio-Rad	Микроосаждение с CeF ₃	10,1±1,0	3,9±0,4	93	45–85
ФИБАН А-1	Микроосаждение с CeF ₃	9,3±0,9	3,8±0,4	105	57–75
AG 1x8, - Bio-Rad	Электроосаждение	13,9±1,9	6,1±1,0	77	18–37

Согласно полученным результатам (таблица 2, рисунок) приготовление счетного образца методом электроосаждения обеспечивает лучшее энергетическое разрешение (меньшее значение полной ширины на полувысоте (ПШПВ)), что может объясняться большей толщиной и неоднородностью осажденного фторида церия.

Закключение. Единственным отечественным сорбентом из испытанных в настоящей работе, является ФИБАН А-1. Этот сорбент, производимый в Институте физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, представляет собой ионообменный волокнистый материал, полученный методом прямой прививочной сополимеризации стирола и дивинилбензола к полипропиленовым волокнам с использованием гамма-облучения ^{60}Co с последующими хлорметилированием и аминированием. Ионообменные волокнистые материалы ФИБАН широко используются в практике радиационного контроля после аварии на ЧАЭС. Пять методик радиационного контроля, основанных на использовании различных модификаций этих сорбентов, включались в Перечень методик радиационного контроля, действующих на территории Республики Беларусь. Материалы ФИБАН применяются с целью очистки молока, питьевой воды, сточных вод от ^{137}Cs , ^{90}Sr и других нуклидов. Полученные в настоящей работе данные указывают на еще одну потенциальную сферу применения этого сорбента – радиохимическое определение Pu. Наличие в стране собственного производителя такого сорбента облегчит жизнь специалистам в области радиоаналитической химии, нуждающимся в оперативном приобретении качественных сорбентов в настоящее время - время непростых межгосударственных отношений. Использование этого отечественного сорбента позволяет отказаться от зарубежных ионообменных смол – Bio-Rad, Triskem, Eichrom, Dowex – традиционно используемых в радиохимических исследованиях. Это поможет экономить значительные средства при проведении анализов за счет существенно меньшей стоимости отечественного сорбента.

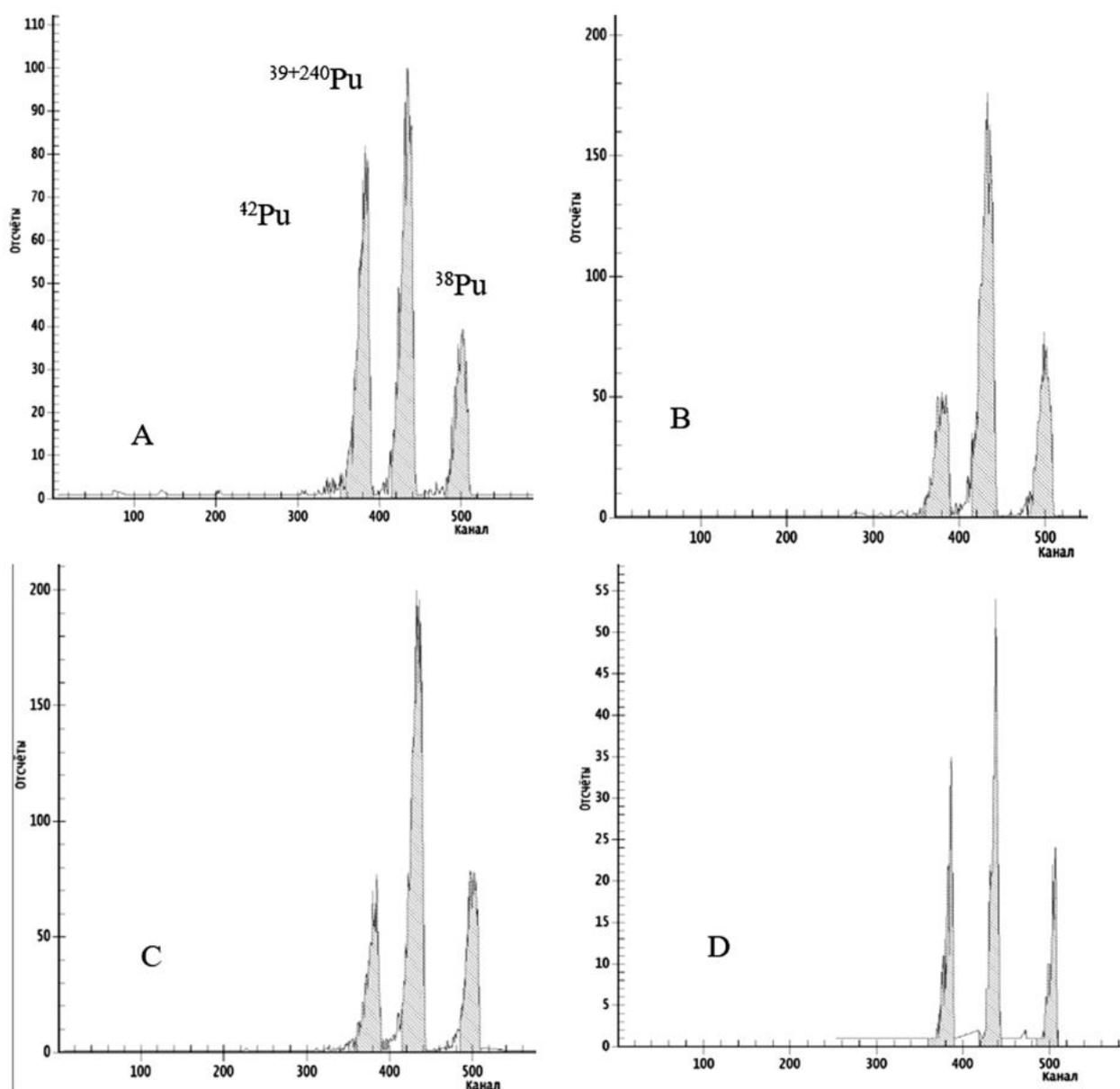


Рисунок – Спектры альфа-излучения счетных образцов, полученных из выщелата одной и той же почвенной пробы с использованием различных сорбентов и способов приготовления счетного образца: А - АВ-17-8 + CeF_3 , В - АГ 1х8 + CeF_3 , С – ФИБАН А-1 + CeF_3 , D - АГ 1х8 + электроосаждение

Полученные данные доказывают возможность, по крайней мере, кратковременного использования ФИБАН А-1 в более жестких по кислотности условиях и ранее рекомендуемый диапазон использования – рН 0 - 14 [1] – может быть расширен до рН (-1) – 14.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Поликарпов, А. П.* Волокнистые иониты ФИБАН – получение, модификация и применение / А. П. Поликарпов, А. А. Шункевич, В. И. Грачек, Г. В. Медяк // Рос. хим. ж. 2015, т. LIX, № 3, С.102–111.
2. Руководство по мониторингу при ядерных или радиационных авариях МАГАТЭ, Вена IAEA-TECDOC-1092/R IAEA, 2002. -287 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1092R_prn.pdf – Дата доступа: 16.02.2023.
3. *Holm, E.* Source Preparations for Alpha and Beta Measurements Riso National Laboratory, Denmark, and Lund University, Sweden. 2001 [Electronic resource] – Mode of access: <https://www.nks.org/scripts/getdocument.php?file=11101011119723> – Date of access: 21.02.2023.
4. Rare earth fluoride microprecipitation (source preparation) [Electronic resource] Eichrom. Method No: SPA01 Analytical Procedure Revision: 1.2 May 1, 2014. – Mode of access: <https://www.eichrom.com/eichrom/methods/eichrom-methods/> – Date of access: 21.02.2023.
5. *Talvitie, N. A.* Electrodeposition of actinides for alpha spectrometric determination / N. A. Talvitie // Analytical Chemistry. – 1972. Vol. 4, No 2. P. 280–283.

РАЗДЕЛЬНОЕ И КОМБИНИРОВАННОЕ ДЕЙСТВИЕ ИОНОВ МОЛИБДЕНА В РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ И γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРОРОСТКИ ЯЧМЕНЯ ЯРОВОГО СОРТА РАТНИК SEPARATE AND COMBINED EFFECT OF MOLYBDENUM IONS IN VARIOUS CONCENTRATIONS AND γ -IRRADIATION ON BARLEY SEEDLINGS OF THE SPRING RATNIK VARIETY

А. Д. Соколова¹, Н. В. Амосова¹
A. D. Sokolova¹, N. V. Amosova¹

¹Обнинский институт атомной энергетики – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»

г. Обнинск, Российская Федерация
anastasia_sokolovaa@mail.ru

¹Obninsk Institute of Nuclear Power Engineering –
branch of the National Research Nuclear University “MEPhI”
Obninsk, Russian Federation
anastasia_sokolovaa@mail.ru

Проведен анализ цитогенетических показателей в корневой меристеме ячменя ярового (*Hordeum Vulgare L.*) сорта Ратник при раздельном и комбинированном действии ионов молибдена в различных концентрациях и γ -облучения в дозах 20 и 100 Гр. Выявлено, что в концентрациях 0,125 мг/л, 0,25 мг/л ионы молибдена увеличивают митотический индекс и уменьшают количество aberrantных клеток, в концентрациях 1,25 мг/л и 2,5 мг/л наблюдается обратное действие. При совместном действии с γ -облучением в дозе 20 Гр наблюдается снижение негативного эффекта, вызванного действием ионов молибдена в концентрациях 1,25 мг/л и 2,5 мг/л. При совместном действии ионов молибдена в концентрациях 0,125 мг/л, 0,25 мг/л и γ -облучения в дозе 100 Гр негативный эффект последнего, снижается.

The analysis of cytogenetic parameters in the root meristem of spring barley (*Hordeum Vulgare L.*) of the Ratnik variety was carried out under the separate and combined action of molybdenum ions in various concentrations and γ -irradiation at doses of 20 and 100 Gy. It was found that at concentrations of 0.125 mg/l, 0.25 mg/l, molybdenum ions increase the mitotic index and reduce the number of aberrant cells, at concentrations of 1.25 mg/l and 2.5 mg/l, the opposite effect is observed. When combined with γ -irradiation at a dose of 20 Gy, a decrease in the negative effect caused by the action of molybdenum ions at concentrations of 1.25 mg/l and 2.5 mg/l is observed. With the combined action of molybdenum ions at concentrations of 0.125 mg/l, 0.25 mg/l and γ -irradiation at a dose of 100 Gy, the negative effect of the latter decreases.

Ключевые слова: ячмень обыкновенный, митотический индекс, предпосевное облучение, молибден.

Keywords: common barley, mitotic index, pre-sowing irradiation, molybdenum.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2023-1-136-139>