



**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ
СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ РАДІОЛОГІЇ**

С. ЛЕВЧУК

**ДОВІДНИК ПО ОСНОВНИХ МЕТОДАХ ВИЗНАЧАННЯ
АКТИВНОСТІ РАДІОНУКЛІДІВ**

Київ-2016

ЗМІСТ

1.	Підготовка проб до аналізу. Загальні вимоги	6
1.1	Відбирання проб.....	6
1.2	Зберігання.....	6
1.3	Запобігання забрудненню.....	7
1.4	Висушування, випарювання і озолення	7
1.5	Гомогенізація.....	8
1.6	Особливості підготовки проб	8
1.6.1	Рослинність	8
1.6.2	Ґрунт	9
1.6.3	Молоко	11
1.6.4	Продукти харчування	11
1.6.4.1	Овочі, фрукти	11
1.6.4.2	Зернові продукти	11
1.6.4.3	М'ясо та риба	11
1.6.5	Вода	12
2.	Гамма-спектрометричний метод визначання вмісту радіонуклідів	15
2.1	Основні складові гамма-спектрометричного комплексу.....	15
2.2	Спектрометр з напівпровідниковим детектором	18
2.2.1	Калібрування спектрометра	18
2.2.1.1	Енергетичне калібрування	18
2.2.1.2	Калібрування детектора по ефективності.....	19
2.2.2	Розрахунок активності.....	21
2.2.3	Оцінка невизначеності результату	23
2.2.3.1	Джерела невизначеності	23
2.2.3.2	Розрахунок невизначеності вимірювання	24
2.2.3.3	Практичний приклад оцінки невизначеності	24
2.3	Спектрометр із сцинтиляційним детектором	30
2.3.1	Обладнання.....	30
2.3.2	Енергетичне калібрування	31
2.3.3	Методи обробки спектра	31
2.3.3.1	Матричний метод	31
2.3.3.2	Генераторний метод	32
2.4	Особливості визначання вмісту природних радіонуклідів у ґрунті за допомогою гамма-спектрометрії з високою роздільною здатністю	34

2.4.1	Визначання активності ^{238}U	34
2.4.2	Визначання активності ^{226}Ra	34
2.4.3	Визначання активності ^{210}Pb	35
2.4.4	Визначання активності ^{235}U	35
2.4.5	Визначання активності ^{227}Ac	35
2.4.6	Визначання активності ^{232}Th	35
2.4.7	Визначання активності ^{228}Ra	36
2.4.8	Визначання активності ^{228}Th	36

3. Методи визначання вмісту бета-випромінюючих радіонуклідів 38

3.1	Обладнання для визначання вмісту бета-випромінюючих радіонуклідів.....	40
3.1.1	Бета-спектрометри	40
3.1.2	Бета-радіометри	43
3.1.3	Рідинно-сцинтиляційні радіометри та спектрометри	47
3.1.3.1	Принцип та особливості роботи	47
3.1.3.2	Рідинно-сцинтиляційний спектрометр-радіометр Quantulus.....	52
3.2	Калібрування радіометрів.....	54
3.3	Особливості визначання радіологічно-значимих бета-випромінюючих радіонуклідів.....	55
3.3.1	Визначання активності ^{90}Sr у ґрунті	55
3.3.1.1	Десорбція стронцію.....	56
3.3.1.2	Радіохімічне виділення стронцію	56
3.3.2	Визначання активності ^{90}Sr у прісній воді.....	58
3.3.3	Визначання активності ^{90}Sr у молоці	58
3.3.4	Визначання активності ^{90}Sr у рослинності	61
3.4	Визначання активності тритію	62
3.5	Визначання активності ^{14}C	63
3.6	Визначання активності ^{36}Cl	63

4. Методи визначання вмісту альфа-випромінюючих радіонуклідів 65

4.1	Базові процедури радіохімічного виділення та аналізу радіонуклідів.....	66
4.1.1	Попередня підготовка проби.....	66
4.1.2	Десорбція радіонуклідів з проби	66
4.1.3	Хімічне виділення	67
4.1.4	Приготування джерела для вимірювання	69
4.1.5	Альфа-спектрометрія.....	70
4.1.5.1	Калібрування альфа-спектрометрів	71
4.1.5.2	Процедура вимірювання	71
4.1.5.3	Оцінка невизначеності	75

4.2	Сучасні методи визначання альфа-випромінюючих радіонуклідів в пробах навколишнього середовища.....	84
4.2.1	Експрес метод визначання урану, плутонію і америцію у воді з використанням екстракційної хроматографії	84
4.2.2	Радіохімічне визначання плутонію в ґрунті з використанням іонообмінної хроматографії	88
5.	Методи визначання вмісту природних радіонуклідів в сільськогосподарській продукції та навколишньому середовищі	91
5.1	Природні радіонукліди в продуктах харчування.....	94
5.2	Методи вимірювання	95
5.2.1	Гамма-спектрометрія	95
5.2.2	Альфа-спектрометрія.....	97
5.2.3	Рідинно-сцинтиляційна спектрометрія.....	99
5.3	Підготовка проб.....	101
5.3.1	Розкладення твердих матеріалів.....	101
5.3.2	Концентрування і хімічне виділення.....	102
5.3.2.1	Випарювання.....	102
5.3.2.2	Спів-осадження.....	103
5.3.2.3	Адсорбція	104
5.3.2.4	Іонообмінна хроматографія.....	105
5.3.2.5	Екстракційна хроматографія	105
6.	Забезпечення якості результатів при визначанні вмісту радіонуклідів у пробах навколишнього середовища	107
	Додаток А Хімічне виділення стронцію осадженням карбонатів	111
	ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	116

Анотація

Довідник по сучасних методах визначання вмісту радіонуклідів в елементах навколишнього середовища охоплює новітні методи, які зараз широко застосовуються в радіоекології. Матеріал, викладений у довіднику, включає опрацьований досвід як вітчизняних, так і зарубіжних вчених. Довідник містить методи визначання всіх радіологічно значимих радіонуклідів.

Довідник буде корисний для фахівців, які займаються вивченням поведінки радіонуклідів в навколишньому середовищі, моніторингом радіоактивного забруднення на різних стадіях техногенних аварій. Також він може використовуватись при навчанні студентів екологічних спеціальностей.

Роботи по укладенню довідника виконані у рамках виконання науково-дослідної роботи «Наукове забезпечення, супровід і систематизація даних радіологічного контролю сільськогосподарської продукції, що виробляється на території, забрудненій внаслідок Чорнобильської катастрофи».

1. ПІДГОТОВКА ПРОБ ДО АНАЛІЗУ. ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ

Гамма спектрометричний метод відноситься до "неруйнівних" методів аналізу. Але це не значить, що немає необхідності у підготовці проб. Вимоги до підготовки проб не залежать від типу детектора, який використовується для аналізу. Форма контейнера для вимірювання, об'єм проби визначаються доступним обладнанням (його характеристиками), композицією радіонуклідів у пробі і рівнем активності. В екологічних дослідження частіше всього використовуються ємності Марінеллі.

Бета-спектрометричний метод також застосовується для визначання вмісту радіонуклідів у пробах навколишнього середовища в деяких випадках без руйнування їх матриці. Для вимірювання використовуються кювети об'ємом від кількох до 200 мл. Обмеження об'єму зразка визначаються площею детектора і поглинанням бета-частинок матеріалом проби. Оскільки об'єм зразка для вимірювання обмежений то вимоги до підготовки проб підвищені. Проба з якої відбирається зразок для аналізу має бути гомогенною.

Загалом процедура підготовки включає гомогенізацію лабораторного зразка (при необхідності висушування або озолення), зважування, відбирання порції для аналізу, наповнення ємності для вимірювання. **Розподіл радіонуклідів у матриці лабораторного зразка має бути максимально рівномірним. Ємність для вимірювання по геометричній формі та наповненню аналізом має максимально відповідати калібрувальній геометрії.**

1.1 Відбирання проб

Відібрана проба має характеризувати вміст радіонукліда загалом у всьому об'єкті досліджень (бути репрезентативною), а попередня підготовка забезпечити гомогенність цієї проби. При відборі проб вони мають бути відповідним чином марковані для надійної ідентифікації у процесі проведення аналізів і супроводжуватись актом відбору проб та необхідною інформацією (дата, метод та місце відбору, прізвище людини, яка відбирала пробу та ін.). Для забезпечення надійної ідентифікації результатів при надходженні в лабораторію проба реєструється з присвоєнням їй унікального номера.

1.2 Зберігання

Проби, які надійшли в лабораторію, мають відповідним чином зберігатись, щоб уникнути їх псування та можливого радіоактивного забруднення. Якщо проба може

містити леткі радіонукліди то мають бути прийняті заходи, щоб уникнути їх втрат при зберіганні. При короткому періоді біологічні проби можуть зберігатися в холодильнику, морозильній камері або бути стабілізовані з використанням консервантів, таких як натрію бісульфід, спирт або формалін (у випадку молока). При довгому зберіганні може виникнути необхідність переведення проб у більш стабільний стан висушуванням або озоленням. При цьому необхідно дотримуватись певного температурного режиму та додаткових заходів (наприклад, переведення радіонукліду у нелетку форму), щоб уникнути втрати летких радіонуклідів. Контейнери для проб мають бути хімічно стійкими (особливо у випадку зберігання рідких проб, які стабілізовані кислотою), герметичними, а їх матеріал не повинен абсорбувати радіонукліди. У більшості випадків поліетилен менше абсорбують радіонукліди ніж скло (одне із виключень – Se). За деякими винятками, запобігти абсорбції радіонуклідів можливо за рахунок підкислення проби та додавання їх стабільних носіїв.

1.3 Запобігання забрудненню

Обладнання для підготовки проб, робочі місця, контейнери для проведення вимірювання і зберігання проб мають бути належним чином дезактивовані. Особлива увага до дезактивації вимірювальних контейнерів має бути приділена при роботі з радіоактивними ізотопами йоду та селену, які в силу своїх фізико-хімічних властивостей схильні до абсорбції різними матеріалами. При роботі з такими радіонуклідами бажано використовувати одноразові вимірювальні ємності.

1.4 Висушування, випарювання і озолення

Всі ці процеси використовуються при необхідності концентрування радіонуклідів у пробі, або при необхідності їх тривалого зберігання. Крім того, проби одного і того самого типу при відборі в різний час або в різних місцях можуть мати різну вологість, що ускладнює порівняння результатів. Висушування таких проб до сталої ваги дає змогу робити таке порівняння. Деякі проби елементів навколишнього середовища потребують висушування передусім для полегшення їх гомогенізації перед вимірюванням (проби ґрунту, донних відкладів).

Проби можуть висушуватись в сушильній шафі при 105 °C або при кімнатній температурі без втрати більшості радіонуклідів. При висушуванні проб, що містять ізомери йоду необхідно вживати додаткових заходів навіть при низьких температурах

(наприклад, додавання до проби лугу). Також у цьому випадку може застосовуватись метод виморожування вологи з застосуванням спеціального обладнання.

Випарювання досить часто застосовується для концентрування радіонуклідів у рідких пробах. Випарювання може проводитись на плитці, під спеціальними лампами або з використанням спеціального обладнання систем. Для швидкого випарювання може використовуватись роторний випаровувач, який працює при пониженому тиску. Деякі радіонукліди, такі як ізотопи йоду, тритію, рутенію, можуть втрачатися при випарюванні.

Для озолення проб можуть використовуватись залізні кювети, кварцові стакани, фарфорові чашки. Посуд після перенесення золи в вимірювальну ємність очищується за допомогою розбавленої кислоти або миючих засобів. Температура озолення може варіювати в залежності від того який радіонуклід є предметом аналізу. Наприклад, для визначення ^{137}Cs температура має не перевищувати 450°C , а для ^{90}Sr - 600°C .

Тривалість озолення залежить від матеріалу проби і кількості матеріалу озолення. Як правило тривалість озолення становить 12-24 години.

1.5 Гомогенізація

Проби зазвичай гомогенізують після їх висушування або озолення. Для цього використовують блендери, млини, подрібнювачі. Гомогенізація проб є дуже важливою при проведенні гамма-спектрометричного аналізу. Проба має бути перед вимірюванням максимально гомогенізована не залежно від того проводиться відбирання паралельних зразків для вимірювання, чи вимірюватись буде вся проба.

1.6 Особливості підготовки проб

1.6.1 Рослинність

В лабораторії рослинні проби (трава, зелена маса сільськогосподарських культур, елементи деревинних рослин) можуть аналізуватися як в сирому так і в сухому стані. Також перед аналізом, для концентрування або з іншою метою, проба рослинності може бути обзолена. Якщо проводиться висушування або озолення необхідно вжити заходів щоб не допустити втрати летких радіонуклідів під час цих процесів (див. 1.4). Якщо відсутня інформація щодо радіонуклідного складу забруднення можна провести попереднє вимірювання проби на напівпровідниковому спектрометрі для його встановлення. Основна вимога до підготовки - максимально можлива гомогенізація матеріалу проби, який використовується для подальшого вимірювання.

При надходженні у лабораторію проба має бути зареєстрована у порядку, який встановлений у лабораторії. Процедура підготовки проби наступна:

- зареєструвати пробу з фіксацією дати надходження, повної ваги та характеристики стану проби (вологий, сухий, повітряно-сухий та ін.);

- провести гомогенізацію проби. Якщо необхідно проводити вимірювання сирої проби вона перед вимірюванням все одно має бути гомогенізована. Якщо, проба не містить летких радіонуклідів, перед гомогенізацією її необхідно висушити, оскільки сухі проби краще гомогенізуються. Висушують рослинні проби при температурі, яка не перевищує 105°C на протязі доби. Після висушування обов'язково занотувати вагу проби. Вибір інструментів для гомогенізації проводиться виходячи із виду проби, її вологості. Це можуть бути, ножі, секатори, ножівки, лабораторні млини та інше. Під час роботи дотримуватись правил техніки безпеки;

- із переліку наявних каліброваних контейнерів для вимірювання вибрати той, який найбільш підходить для об'єму проби (вміщує більшу її частину);

- наповнити контейнер відповідно до калібрувальної геометрії (**об'єм проби має повністю відповідати об'єму калібрувального еталону!**);

- зважити і занотувати вагу проби для аналізу;

- герметично закрити контейнер, якщо проба містить леткі радіонукліди;

- очистити зовнішні поверхні контейнеру від потенційного забруднення;

- помістити контейнер на детектор і провести вимірювання. Положення відносно детектору має повністю відповідати положенню контейнера при якому проводилось калібрування.

- Зазвичай, результати подаються у вигляді питомої активності із зазначенням стану матеріалу (повітряно-сухий, природній, абсолютно сухий).

У випадку проведення радіохімічного виділення радіонуклідів відібрати із проби зразок для подальшого аналізу.

1.6.2 Грунт

Проби ґрунту зазвичай відбираються для визначення щільності радіоактивного забруднення території або для оцінки біологічної доступності та міграційної рухливості радіонуклідів.

Після надходження в лабораторію і реєстрації у встановленому порядку проводиться підготовка проб до вимірювання вмісту радіонуклідів. Процедура докладно описана в міжнародному стандарті [1]. Вона включає в себе наступні операції:

- **висушування до повітряно-сухого стану.** Сушка проводиться в кюветах при кімнатній температурі кілька днів. Процес можна пришвидшити використанням висушуванням проб в сушильній шафі при низьких температурах (40-50°C), що не приведе до втрати радіонуклідів. Якщо проби перезволожені і відносяться до ґрунтів важкого механічного складу (чорноземи, глинисті ґрунти) в процесі сушки їх необхідно перемішувати, щоб не утворювались грудки. Після висушування проби необхідно зважити і занотувати їх маси;

- **видалення рослинності, органічних залишків, коріння, каміння.** Проводиться просіюванням через сито з розміром вічок 1-2 мм. Видалені рештки відкидаються з фіксацією їх ваги, але ця вага не враховується при розрахунку питомої активності радіонукліду;

- **гомогенізація проби.** Проводиться з використанням спеціальних лабораторних млинів, перемішувачів, які призначені для гомогенізації ґрунту. У разі відсутності такого обладнання гомогенізація проводиться вручну подрібненням грудок, просіюванням через сито та перемішуванням у підібраній ємності. Роботи необхідно проводити під витяжною шафою з дотриманням правил техніки безпеки;

- із переліку наявних каліброваних контейнерів для вимірювання вибрати той, який найбільш підходить для об'єму проби (вміщує більшу її частину);

- наповнити контейнер відповідно до калібрувальної геометрії (**об'єм проби має повністю відповідати об'єму калібрувального еталону!**);

- зважити і занотувати вагу проби для аналізу;

- герметично закрити контейнер, якщо проба містить леткі радіонукліди;

- очистити зовнішні поверхні контейнеру від потенційного забруднення;

- помістити контейнер на детектор і провести вимірювання. Положення відносно детектору має повністю відповідати положенню контейнера при якому проводилось калібрування.

Зазвичай, результати подаються у вигляді питомої активності із зазначенням стану ґрунту (повітряно-сухий, абсолютно сухий).

У випадку проведення радіохімічного виділення радіонуклідів відібрати із проби зразок для подальшого аналізу.

1.6.3 Молоко

При надходженні в лабораторію проби реєструються. При неможливості провести відразу вимірювання проби зберігаються відповідно п. 1.2. Підготовка проб до вимірювання полягає у виборі відповідної геометрії та зважуванні і проводиться як було описано вище. У випадку коли молоко надійшло у скислому стані перед вимірюванням необхідно його ретельно перемішати.

Результати подаються у вигляді питомої активності радіонукліда ($\text{Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$).

1.6.4 Продукти харчування

1.6.4.1 Овочі, фрукти

Після надходження в лабораторію та реєстрації, проба очищається (якщо продукт вживається зі шкіркою, то миється) і їстівна частина зважується та використовується в подальшому для визначення вмісту радіонуклідів. Гомогенізація попередньо подрібненої проби проводиться з використанням лабораторних подрібнювачів (блендерів). Після цього підготовка проби проводиться як описано вище. Зазвичай, результати подаються у вигляді питомої активності радіонукліду ($\text{Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$ сирової ваги).

1.6.4.2 Зернові продукти

Проби зерна та продуктів його переробки є достатнього гомогенними для прямого вимірювання вмісту радіонуклідів без їх гомогенізації. Підготовка проб до вимірювання полягає у виборі відповідної геометрії та зважування і проводиться як було описано вище.

Результати подаються у вигляді питомої активності радіонукліда ($\text{Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$).

1.6.4.3 М'ясо та риба

Проби м'яса без кісток гомогенізуються за допомогою м'ясорубки. Якщо м'ясо з кістками (птиця, риба) то вони можуть бути легко видалені після нагрівання при температурі 150°C на протязі однієї години. Для цих цілей краще застосовувати мікрохвильову піч (режим вибирається виходячи із маси проби). Для розрахунку питомої активності використовується маса, яка отримана як різниця початкової маси проби до обробки та маси кісток (частина вологи може бути втрачена на випаровування при обробці). Після видалення кісток пробу гомогенізують з використанням блендера або м'ясорубки. Результати подаються у вигляді питомої активності радіонукліда ($\text{Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$).

1.6.5 Вода

Після реєстрації проба води має бути підкислена із розрахунку 1 мл концентрованої HNO_3 на літр (якщо це не було зроблено при відборі проб). Радіонукліди у воді можуть знаходитись як в розчиненому стані так і бути асоційованими із завислими частинками. Для того щоб відділити тверду фазу (завислі частинки) вода має бути профільтрована через фільтр з діаметром пор порядку 1 мкм. В подальшому вимірювання вмісту радіонуклідів проводиться як у твердій фазі так і у фільтраті. Результати подають у вигляді питомої активності різних форм (розчиненої та абсорбованої завислими частинками) радіонукліда у Бк/л. Якщо проводилось концентрування, то враховують зміну об'єму.

В більшості випадків вміст гамма-випромінюючих радіонуклідів у воді досить низький і достовірне визначення їх активності прямим вимірюванням з використанням гамма-спектрометра без попереднього концентрування неможливо. Найбільш широко вживаний метод концентрування радіонуклідів, але і найбільш трудомісткий це метод випарювання. Проба води випарюється з додаванням певних хімічних реагентів і сухий залишок вимірюється на гамма-спектрометрі. Цей метод докладно описаний і стандартизований [2, 3]. Також широкого застосування набув метод абсорбції радіонуклідів із води різними неорганічними сорбентами [4, 5]. У випадку використання сорбентів проба води великого об'єму (кількість води контролюється і використовується для розрахунку питомої активності радіонуклідів) пропускається через колонку з сорбентом. Сорбент потім вимірюється на гамма-спектрометрі. Недоліком даного методу концентрування радіонуклідів є те, що частина радіонукліду може пройти через колонку і його питома активність у пробі води буде занижена. Хоча для деяких радіонуклідів ефективність сорбції перевищує 90%. Для визначення вмісту ізотопів цезію може застосовуватись вискоєфективний сорбент на основі гранульованого гексаціаноферата заліза (ефективність сорбції перевищує 90%). Зараз комерційно доступні колонки з цим сорбентом (Рисунок 1.1). Відібрану пробу води необхідно просто пропустити через колонку з сорбентом не додаючи у воду ніяких хімічних реактивів.



Рисунок 1.1 – Різні види колонок з сорбентом "Анфеж" та приклад їх використання

В якості сорбенту для ізотопів цезію також може використовуватись катіоніт КУ-2 в кислотній формі. У випадку використання цього катіоніту необхідно відібрану пробу води підкислити із розрахунку 1 мл концентрованої HNO_3 на літр води, і пропустити воду через колонку із КУ-2. Цей метод був протестований пробах поверхневих вод в УкрНДІСГР. При пропусканні проби об'ємом 50-100 л через колонку об'ємом 1 л ефективність сорбції ^{137}Cs складала 95-98 %. Ефективність перевірялась внесенням у пробу ізоотопу ^{134}Cs .

Компанія Triskem Internationala пропонує дві нові смоли AMP-PAN і KNiFC-PAN для виділення цезію із кислих та нейтральних рідких середовищ. Обидві смоли складаються із селективних неорганічних матеріалів, тонкий шар яких введений в органічну матрицю на основі поліакрілнітрила (ПАН). Активні компонентами цих смол є фосфомолібдат амонію (також амоній мольбдофосфат, АМФ) і нікель калію гексаціаноферрат (II), (також калій нікель фероціанат, KNiFC).

AMP-PAN смоли на основі фосфомолібдату амонію, неорганічного іонообмінника, відомого своєю високою селективністю до Cs навіть при високій кислотності розчину, швидкою кінетикою та радіаційною стабільністю [6].

Одним з основних обмежень на пряме використання АМП є його несприятлива мікрокристалічна структура. Введення АМП в органічну матрицю дозволяє контролювати розмір частинок, топографію, пористість, гідрофільність і зшивання полімерної матриці, а також кількість АМФ у смолі.

Було показано, що введення АМР в матрицю PAN слабо впливає на кінетику абсорбції Cs і на ємність його поглинання [6]. Смола залишається хімічно стабільною навіть у відносно жорстких умовах таких як 1М HNO_3 / 1М NaNO_3 чи 1М NaOH / 1М NaNO_3 . Навіть після зберігання в таких умовах на протязі 1 місяця ніяких механічних пошкоджень не спостерігалось, коефіцієнт абсорбції, кінетика сорбції та ємність поглинання залишались незмінними [7]. Властивості цієї смоли залишаються при дозах до 106 Гр, що дає можливість використовувати їх при очистці радіоактивних відходів. Також ця смола може використовуватись при аналізі вмісту $^{137,134}\text{Cs}$ в морській воді [8, 9].

На практиці підтверджено, що ці смоли можуть використовуватись при аналізі проб води великого об'єму з виходом аналіту більше 90% (хімічний вихід визначається за концентрацією стабільного Cs, який вноситься у пробу на початку аналізу). Так, автори [9] показали можливість швидкого концентрування розчинених форм Cs у морській воді з використанням цих смол. Проби об'ємом 100 л пропускались через 25 мл колонку із смолою (АМР-PAN або KNiFC-PAN) із швидкістю 300 мл на хвилину. Вихід Cs склав в обох випадках біля 90%.

2. ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧАННЯ ВМІСТУ РАДІОНУКЛІДІВ

Активність радіонуклідів може бути визначена непрямыми методами, які базуються на фізичних ефектах взаємодії їх іонізуючого випромінювання з речовиною. Гамма-спектрометричний метод базується на іонізуючих властивостях гамма-квантів. Проходячи через речовину гамма-кванти втрачають в ній енергію за рахунок взаємодії з атомарними електронами (рідше ядрами). В результаті взаємодії атоми речовини іонізуються (збуджуються). В залежності від властивостей речовини в ній може накопичуватись заряд, випромінюватись фотони. Величини накопиченого заряду або енергії фотонів в деяких випадках пропорційні енергії гамма-кванта. Дія основних типів детекторів гамма-випромінювання, які використовуються в гамма-спектрометрії базуються саме на таких вторинному ефектах, спричинених взаємодією випромінювання з речовиною.

Метод можна розділити на кілька процедур, кожна з яких вносить певну невизначеність у кінцевий результат:

- підготовка лабораторного зразка;
- калібрування спектрометра та вимірювання;
- розрахунок питомих активностей радіонуклідів за отриманим спектром;
- представлення кінцевих результатів.

Основна перевага гамма-спектрометрії це можливість прямого вимірювання активності багатьох радіонуклідів (гамма-випромінювачів) в пробі без їх хімічного виділення. Гамма-спектрометрія дозволяє проводити як якісний так і кількісний аналіз вмісту радіонуклідів у пробі. Перелік найбільш важливих, з точки зору опромінення людини, радіонуклідів з характеристикою їх випромінювання приведено нижче (Таблиця 2.1).

2.1 Основні складові гамма-спектрометричного комплексу

Типовий гамма-спектрометр складається з наступних блоків (рис. 2.1):

- напівпровідниковий або сцинтиляційний детектор з кристалами різних розмірів і форми. Для вирішення моніторингових завдань радіоекологічного моніторингу або радіаційного контролю найчастіше використовуються циліндричні детектори;
- попередній підсилювач сигналу (як правило інтегрований в один блок з детектором);
- лінійний підсилювач вихідного сигналу;

- пасивний захист детектора з товщиною стінки 5-10 см. Як матеріал захисту найчастіше використовується свинець. Якщо захист використовується для напівпровідникового детектора, то з середини встановлюються додаткові поглиначі рентгенівського випромінювання з міді, кадмію, плексігласу;

- багатоканальний аналізатор імпульсів (БКА) для "сорткування" імпульсів за величиною, передачі накопичених даних для аналізу на персональний комп'ютер (ПК). БКА можуть виготовлятися у вигляді окремих блоків або бути інтегровані у ПК у вигляді плати. Необхідна кількість каналів визначається роздільною здатністю детектора. Для напівпровідникового детектора використовують БКА з 4096 і більше каналами. Для сцинтиляційних спектрометрів достатньо і 1024 каналів; програмне забезпечення для управління гамма-спектрометром, аналізу спектра, зберігання інформації та забезпечення якості вимірювань.

Таблиця 2.1 – Гамма-випромінюючі радіонукліди, які можуть відігравати важливу роль в опроміненні людини при аварійних ситуаціях на підприємствах ядерно паливного циклу. Ядерні дані згідно з [10]

Радіонуклід	Походження *	Період напіврозпаду	Енергія основних ліній, кеВ	Вихід на один розпад, %
⁵⁴ Mn	А	312.12 д	834.848 (3)	99.976(10)
⁵⁹ Fe	А	44.495 д	1099.245(3) 1291.590(6)	56.5 (18) 43.2 (14)
⁶⁰ Co	А	1925.28 д	1173.228(3) 1332.492(4)	99.85(3) 99.9826(6)
⁶⁵ Zn	А	243.93 д	1115.539(2)	50.04(10)
⁹⁵ Zr	ПП	64.032 д	756.725(12) 724.192(4)	54.38(22) 44.27(22)
⁹⁵ Nb	ПП	34.991 г	765.803(6)	99.808(7)
⁹⁹ Mo	ПП	65.976 г	739.500(17)	12.26(22)
^{99m} Tc	ПП	6.007 г	140.511(1)	89 (4)
¹⁰³ Ru	ПП	39.247д	497.085(10)	91.00(12)
¹⁰⁶ Ru (¹⁰⁶ Rh)	ПП	371.8 д	621.93(6)	9.93(23)
¹³¹ I	ПП	8.025д	364.489(5)	81.5(8)
¹³⁴ Cs	А	2.065 р	604.721(2) 795.864(4)	97.62 (11) 85.46
¹³⁷ Cs (^{137m} Ba)	ПП	30.08р(2.552хв)	661.657(3)	85.10(20)
¹⁴⁰ Ba	ПП	12.753 д	537.261(9)	24.39(22)
¹⁴⁰ La	ПП	1.679 д	1596.21(4)	95.40(8)
¹⁴⁴ Ce	ПП	284.91 д	133.515(2)	11.09(19)
¹⁵⁴ Eu	ПП	8.601 р	123.0706(9) 723.3014(22) 127 4.429(4)	40.4(4) 20.06(19) 34.8(3)
¹⁵⁵ Eu	ПП	4.753 р	86.5479(10)	30.7

* А – продукт активації; ПП – продукт поділу.

** д- діб; г- годин; р- років; хв –хвилин.

Розвиток електронних технологій дозволяє значно зменшити розміри складових спектрометра. Вигляд сучасного спектрометричного комплексу представлено нижче (рис. 2.2).

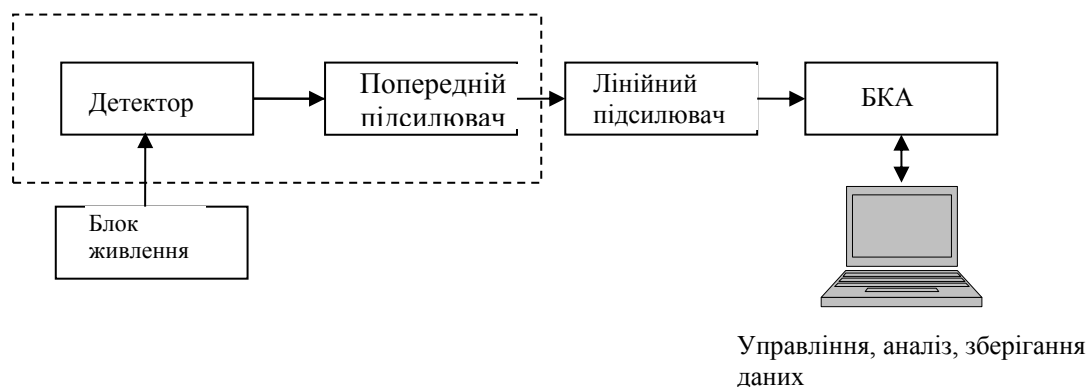


Рисунок 2.1 – Блок-схема типового гамма-спектрометра



Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд сучасного цифрового спектрометричного комплексу на базі напівпровідникового детектору з електромеханічним охолоджувачем фірми ORTEC (USA)

2.2 Спектрометр з напівпровідниковим детектором

2.2.1 Калібрування спектрометра

Калібрування спектрометра включає отримання і апроксимацію математичними функціями трьох залежностей:

- залежність енергії від номера каналу аналізатора;
- залежність форми фотопіку (FWHM) від енергії;
- калібрування по ефективності реєстрації гамма-квантів. Розраховується залежність ефективності реєстрації спектрометра від енергії. Процедура необхідна для кожної геометрії системи детектор-джерело (вимірювальна ємність з аналітом).

2.2.1.1 Енергетичне калібрування

Одною з необхідних вимог при вимірюванні активності гамма-випромінювачів є точна ідентифікація піків повного поглинання в отриманому спектрі. Процедура ідентифікації піків у сучасних спектрометрах проводиться в автоматичному режимі. Для того щоб вона виконувалась правильно необхідно виміряти еталонний зразок, який містить радіонукліди, що випромінюють гамма-кванти відомих енергій. Бажано щоб вони були рівномірно розподілені в діапазоні енергій, в якому будуть проводитись вимірювання (зазвичай для напівпровідникового детектора це діапазон 60 – 2000 кеВ). Еталонний зразок має містити радіонукліди з щонайменше чотирма гамма-лініями. Рекомендується щоб один з них був ^{137}Cs . Перед калібруванням рекомендується встановити і зафіксувати підсилення сигналу, щоб на один канал припадало приблизно 0.5 кеВ. Після цього налаштування підсилювача мають залишатись незмінними. Зазвичай для калібрування по енергії використовують один і той же еталон, що і для калібрування по ефективності реєстрації. Час вимірювання еталону має забезпечити хорошу статистику для піків, які будуть використані для калібрування (площа піку більше 10000 імпульсів). Стандартна невизначеність площі піку має не перевищувати кількох відсотків. Після набору спектра центроїд (номер каналу) кожного піку ставиться у відповідність його енергії. Експериментальні точки апроксимуються програмою лінійною функцією, яка записується у файл калібрування. Отримане енергетичне калібрування буде далі використовуватись для ідентифікації піків у одержаних спектрах.

2.2.1.2 *Калібрування детектора по ефективності*

Таке калібрування необхідне для кількісної оцінки активності радіонуклідів у пробі, що вимірюється. Ефективність реєстрації гамма-квантів напівпровідниковим детектором залежить від енергії, і при цьому ця залежність не є лінійною. Також ефективність реєстрації залежить від геометрії вимірювання (форми контейнера з пробою та його положення відносно детектора), густини проби. Ці фактори мають бути враховані при калібруванні. Вибір контейнера для вимірювання визначається завданнями які вирішує лабораторія. При виборі мають бути враховані доступна кількість матеріалу проби (часто вона обмежена) і ефективність реєстрації для даної геометрії. В даний час в лабораторіях використовуються пластикові судини Марінеллі різного об'єму (найчастіше 0.5, 1 л), циліндричні пластикові контейнери для проб малого об'єму, тощо. На практиці в лабораторії проводиться калібрування для кількох геометрій, які найбільш підходять для вирішення поставлених завдань.

Ефективність реєстрації для тої чи іншої геометрії та матриці може бути розрахована теоретично з використанням методу Монте-Карло. Найбільші світові виробники напівпровідникових детекторів (ORTEC, CANBERRA (USA)) розробили спеціальні програми для розрахунку ефективності. Але на практиці при моніторингу радіоактивного забруднення навколишнього середовища перевага надається експериментальному методу визначення ефективності реєстрації гамма-квантів.

Калібрувальний еталон має бути підготовлений для кожного контейнера, який використовується в лабораторії. Для цього мають використовуватись тільки сертифіковані розчини радіонуклідів. Радіонукліди в матриці еталонного зразка мають бути розподілені рівномірно. Тому, в лабораторних умовах, найпростіше підготувати еталон на основі кислотного розчину сертифікованих радіонуклідів. Підготовка еталонних зразків з іншою матрицею вимагає значно більше зусиль для забезпечення гомогенності внесених радіонуклідів. Готові еталони з необхідною матрицею (водоеквівалент, ґрунт, тощо) та з необхідним переліком радіонуклідів можуть бути замовлені у спеціалізованих підприємствах.

Також існують певні вимоги до радіонуклідів, які використовуються для калібрування:

- вони мають бути достатньо довгоживучі, щоб еталон можна було використовувати кілька років;

- небажано використання радіонуклідів, при розпаді яких одночасно (за проміжок часу менший ніж роздільний час спектрометра) випромінюються два або більше гамма-кванти (^{88}Y , ^{133}Ba , ^{152}Eu та ін.);

- розчини радіонуклідів, або еталонні зразки повинні мати сертифікати з зазначенням наступної інформації: невизначеності активності; дати на яку приведені активності; маси (об'єму); період напіврозпаду.

Радіонукліди, що приведені нижче, широко застосовуються для калібрування напівпровідникового спектрометра (табл. 2.2). Для якісно калібрування бажано щоб піки повного поглинання в діапазоні 60-300 кеВ розташовувались через приблизно 50 кеВ, в діапазоні 300 -1400 кеВ – через приблизно 200 кеВ та хоча б один пік був в діапазоні 1400 - 2000 кеВ.

Після набору спектра від еталонного зразка проводиться розрахунок ефективності реєстрації ($\epsilon(E_i)$) для кожного піка i повного поглинання енергії E_i в спектрі:

$$\epsilon(E_i) = \frac{N_{S,Ei}}{A \cdot P_{Ei} \cdot t_s} \quad (2.1)$$

де $N_{S,E}$ – площа піку за вирахуванням фону;

Таблиця 2.2 – Гамма-випромінюючі радіонукліди, які можуть застосовуватись при калібруванні напівпровідникового спектрометра. Ядерні дані згідно з [10]

Радіонуклід	Період напіврозпаду*	Енергія основних ліній, кеВ	Вихід на один розпад, %
^{22}Na	950.4 д	511.00 1274.54	180.7 99.94
^{46}Sc	83.80 д	889.28 1120.55	99.984 99.987
^{51}Cr	27.71 д	320.08	9.85
^{54}Mn	312.12 д	834.85	99.975
^{57}Co	271.84 д	122.06 136.47	85.59 10.58
^{60}Co	1925.28 д	1173.23 1332.49	99.85 99.983
^{65}Zn	243.93 д	1115.54	50.04
^{109}Cd	436 d д	88.03	3.68
^{137}Cs	30.08 р	661.66	85.10
^{139}Ce	137.65 д	165.853	80.0
^{141}Ce	32.5 д	145.44	48.9
^{203}Hg	46.612 д	279.20	81.3
^{241}Am	432.6 р	59.54	36

* Період напіврозпаду дано в добах (д) і роках (р)

A – активність радіонукліду;

P_E – ймовірність виходу гамма-кванта на один розпад;

t_s – "живий" час вимірювання.

Отримана експериментальна залежність ефективності реєстрації від енергії апроксимується аналітичною функцією з використанням методу найменших квадратів. Ця залежність записується в файл калібрування і в подальшому використовується при розрахунку активності радіонуклідів після вимірювання проби. Сучасні програми аналізу спектра дозволяють виконувати калібрування в напівавтоматичному режимі.

2.2.2 Розрахунок активності

Питома активність (A) гамма-випромінюючого радіонукліда у вимірювальному зразку розраховується як:

$$A = \frac{N}{\varepsilon \cdot P_E \cdot t_s \cdot m \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5} \quad (2.2)$$

де N - скоригована площа відповідного фотопіку за вирахуванням фону

$$N = N_s - \frac{t_s}{t_b} \cdot N_b \quad (2.3)$$

N_s - площа піку в спектрі зразка;

N_b - площа піку у фоновому спектрі;

ε - ефективність для енергії фотопіку;

t_s живий час набору спектра зразка;

t_b живий час набору спектра фону;

m маса зразка, кг;

P_E – ймовірність виходу гамма-кванта на один розпад;

K_1 – коефіцієнт, що корегує радіоактивний розпад радіонукліда за час від відбору зразка до початку вимірювання:

$$K_1 = e^{\left(-\frac{\ln(2) \cdot \Delta t}{T_{1/2}}\right)} \quad K_1 = e^{\lambda \cdot \Delta t} \quad \text{або} \quad (2.4)$$

де Δt проміжок часу між відбором зразка та початком вимірювання і $T_{1/2}$ – період напіврозпаду радіонукліда, λ постійна розпаду радіонукліда;

K_2 – коефіцієнт, що корегує радіоактивний розпад радіонукліда за вимірювання:

$$K_2 = \frac{T_{1/2}}{\ln 2 \cdot t_r} \cdot \left(1 - e^{\left(-\frac{\ln(2) \cdot t_r}{T_{1/2}} \right)} \right) \quad (2.5)$$

де t_r реальний час вимірювання;

K_3 – коефіцієнт, що корегує самопоглинання у вимірювальному зразку, якщо його матриця відрізняється від матриці калібрувального зразка:

$$K_3 = \frac{\varepsilon(\mu, E)}{\varepsilon(\mu_{ref}, E)} \quad (2.6)$$

де μ лінійний коефіцієнт поглинання. Якщо матриця вимірювального зразка не відрізняється від матриці калібрувального зразка то $K_3=1$;

K_4 – коефіцієнт, що корегує втрату імпульсів через випадкове їх сумування. Якщо детектором за час реєстрації імпульсу поглинається більше одного фотона, то реєструється один сигнал замість кількох. Цей сигнал не записується у фотопік і ефективність реєстрації знижується. Цей процес залежить від роздільної здатності системи по часу τ (для нашої системи 6 мкс) та швидкості лічби (R):

$$K_4 = e^{\left(-2 \cdot R \cdot \tau \right)} \quad (2.7)$$

При низьких швидкостях лічби $K_4=1$.

Існують радіонукліди, які при розпаді емітують фотони різних енергій. Якщо ця емісія проходить одночасно то система зареєструє тільки один сигнал з енергією, що дорівнює сумі емітованих в каскаді фотонів. Це приводить до зменшення ефективності реєстрації в каскадних лініях радіонукліду та утворенню додаткових фотопіків. Якщо радіонуклід не має каскадних ліній то $K_5=1$. Також цей коефіцієнт дорівнює одиниці, якщо каскадний радіонуклід містився у калібрувальному зразку.

Коефіцієнт, що корегує каскадне сумування для лінії з енергією E радіонукліда, який має каскадні лінії, визначається як:

$$K_5 = \frac{\varepsilon_{ap}(E)}{\varepsilon(E)} \quad (2.8)$$

де, ϵ_{ap} позірна ефективність, а ϵ повна ефективність для енергії фотопіка.

2.2.3 Оцінка невизначеності результату

2.2.3.1 Джерела невизначеності

Джерела стандартних невизначеностей в гамма-спектрометрії за походженням можуть бути згруповані в чотири основні категорії, які докладно розглядаються нижче. Вклад кожного джерела стандартної невизначеності в сумарну невизначеність різний і багатьма з них можна знехтувати. Процедура оцінки невизначеності докладно описана в роботах [11,12,13].

Підготування зразка для вимірювання:

- невизначеність спричинена втратою аналіту і/або забрудненням;
- невизначеність у масі або об'ємі зразка;
- невизначеність спричинена гетерогенністю розподілу радіонукліда у матриці зразка (можна знехтувати при належній гомогенізації проби, особливо якщо це продукт харчування).

Калібрування по енергії та ефективності:

- невизначеність спричинена нестабільністю системи під час вимірювання (вимірювання проведені нестабільною системою відкидаються);
- невизначеність калібрування по енергії (використовується тільки для ідентифікації радіонукліда і не впливає на розрахунок активності);
- невизначеність калібрування по ефективності;
- невизначеність питомої активності аналізу у матриці вторинного стандарту;
- невизначеність апроксимації кривої ефективності.

Вимірювання:

- невизначеність спричинена невідповідністю вимірювальної геометрії калібрувальній;
- невизначеність спричинена випадковим сумуванням імпульсів;
- невизначеність спричинена каскадним сумуванням імпульсів (^{137}Cs не має каскадних ліній);
- невизначеність спричинена мертвим часом системи (можна знехтувати оскільки швидкість лічби низька для проб продуктів харчування та навколишнього середовища);
- невизначеність спричинена розпадом радіонукліду під час вимірювання (можна знехтувати оскільки період напіврозпаду ^{137}Cs набагато більший ніж час вимірювання);
- невизначеність спричинена корегуванням самопоглинання;

- невизначеність розрахунку площі піку;
- невизначеність статистики лічби.

Ядерні дані:

- невизначеність у періоді напіврозпаду радіонукліда;
- невизначеність у ймовірності емісії гамма квантів.

2.2.3.2 Розрахунок невизначеності вимірювання

Питома активність радіонукліду у зразка навколишнього середовища є функцією багатьох перемінних, кожна з яких вносить у результат свою невизначеність.

Об'єднана стандартна невизначеність питомої активності може бути оцінена з використанням закону розподілу похибок Гауса. Таким чином об'єднана стандартна невизначеність u_c питомої активності радіонукліда $A(x_1, \dots, x_n)$ може бути виражена через невизначеності незалежних параметрів $x_1, \dots, x_n$ наступним чином:

$$u_c(A(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial A}{\partial x_i} \right)^2 \cdot (u(x_i))^2} \quad (2.9)$$

Виходячи із формули розрахунку питомої активності (3.2) об'єднану невизначеність питомої активності радіонукліда можна записати у вигляді:

$$u_c = A \cdot \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m} \right)^2 + \left(\frac{u(N)}{N} \right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon} \right)^2 + \left(\frac{u(\gamma)}{\gamma} \right)^2 + \left(\frac{u(K_1)}{K_1} \right)^2 + \left(\frac{u(K_2)}{K_2} \right)^2 + \left(\frac{u(K_3)}{K_3} \right)^2 + \left(\frac{u(K_4)}{K_4} \right)^2 + \left(\frac{u(add)}{add} \right)^2} \quad (2.10)$$

де $\frac{u(add)}{add}$ додаткова відносна стандартна невизначеність.

2.2.3.3 Практичний приклад оцінки невизначеності

Техніка

Визначання питомої активності ^{137}Cs у зразку проводилося гамма-спектрометром фірми ORTEC з напівпровідниковим детектором з надчистого германію (відносна ефективність 30%) з використанням програмного забезпечення GammaVision-32.

Зразок для вимірювання

Тестова проба води з сумішшю радіонуклідів. Проба надана МАГАТЕ для проведення тесту на професійність. Геометрія вимірювання «Маринеллі – 0.5 л, водоеквівалент». Час набору спектра 80000 с (рис. 3.3).

Аналіт - ^{137}Cs . Величина, що визначається – питома активність ^{137}Cs .

Розрахунок питомої активності ^{137}Cs у лабораторному зразку

Розрахунок результату проводиться в автоматичному режимі за формулою (3.2).

Для цього прикладу:

$$N=4038$$

$$\varepsilon=0.01425;$$

$$t_s = 80000 \text{ с};$$

$$m=0.52573 \text{ кг};$$

$$\gamma= 0.851$$

$$K_1=0.99837 \text{ (у нашому випадку } \Delta t= 26 \text{ діб, } T_{1/2}=11020 \text{ діб)}$$

$$K_2 = 1 \text{ (час вимірювання набагато менший за період напіврозпаду)}$$

$K_3 = 1$ (матриця вимірювального зразка не відрізняється від матриці калібрувального зразка)

$$K_4 = 0.99996 \text{ при } R=3.29 \text{ с}^{-1} \text{ і } \tau=6 \cdot 10^{-6} \text{ с}$$

$$K_5 = 1 \text{ (радіонуклід не має каскадних ліній)}$$

$$\text{В результаті розрахунку отримуємо - } A=7.9 \text{ Bq kg}^{-1}$$

Джерела невизначеності та оцінка їх компонент

Невизначеність лічби розраховується програмним забезпеченням з врахуванням фону. Залежить від часу вимірювання. У нашому випадку:

$$\frac{u(N)}{N} = 0.016$$

Невизначеність зважування зразка

Для визначення ваги використовуються ваги 3-го класу AXIS-AD2000. Заявлена виробником границя допустимої похибки 20 мг ($P=0.95$). Отже, враховуючи визначення ваги тари, стандартна невизначеність цієї операції може бути оцінена як:

$$u(m) = \sqrt{2} \cdot 10 = 14 \text{ mg}$$

$$\frac{u(m)}{m} = 0.000027$$

Оцінка невизначеності ефективності

При калібруванні спектрометра експериментальні значення ефективності інтерполюються аналітичною функцією. Невизначеність апроксимації $u(\varepsilon_{fit})$ розраховується при калібруванні автоматично. Стандартна невизначеність ефективності має враховувати невизначеність активності радіонуклідів у вторинному стандарті, що задається виробником. Таким чином:

$$\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon} = \sqrt{\left(\frac{u(\varepsilon_{fit})}{\varepsilon_{fit}}\right)^2 + \left(\frac{u(A_{st})}{A_{st}}\right)^2} \quad (2.11)$$

$$\frac{u(A_{st})}{A_{st}} = 0.025$$

Для геометрії Маринеллі 0.5 л, матриця – водоеквівалент:

$$\frac{u(\varepsilon_{fit})}{\varepsilon_{fit}} = 0.016$$

$$\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon} = 0.03$$

Невизначеність імовірності емісії гамма-квантів

Стандартна невизначеність ймовірності емісії гамма квантів приведена в бібліотеці радіонуклідів, що входить в комерційне програмне забезпечення, і може бути використана при розрахунку об'єднаної невизначеності активності радіонукліда.

$$u(\gamma) = 0.002$$

$$\gamma = 0.851$$

$$\frac{u(\gamma)}{\gamma} = 0.00235$$

Невизначеність періоду напіврозпаду радіонукліда

Стандартна невизначеність періоду напіврозпаду радіонуклідів приведена в бібліотеці радіонуклідів, що входить в комерційне програмне забезпечення, і може бути використана при розрахунку об'єднаної невизначеності активності радіонукліда.

$$u(K_1) = K_1 \cdot \Delta t \cdot u(\lambda) \quad (2.12)$$

Для ^{137}Cs $\lambda = 6.2899 \cdot 10^{-05} \text{ діб}^{-1}$ і $\Delta t = 26 \text{ діб}$, $u(\lambda) = 1.3 \%$

Отже $u(K_1) = 2.12251 \cdot 10^{-05}$

Невизначеність спричинена втратою імпульсів через випадкове їх сумування

Використовуючи формулу (3.7) стандартну невизначеність втрати імпульсів через їх випадкове сумування можна оцінити наступним виразом:

$$u(K_4) = \sqrt{(2R \cdot \exp(-2R \cdot \tau))^2 \cdot u(\tau)^2 + (2\tau \cdot \exp(-2R \cdot \tau))^2 \cdot u(R)^2} \quad (2.13)$$

Для нашого випадку $R=3.86 \text{ с}^{-1}$, $\tau=6 \cdot 10^{-6} \text{ с}$, $u(R)=0.0064 \text{ с}^{-1}$, $u(\tau)=1 \cdot 10^{-6}$, отже $u(K_4)=6 \cdot 10^{-6}$

Збіжність результату

Проведений експеримент ($n=10$) по визначенню параметрів збіжності результатів питомої активності ^{137}Cs для геометрії «Маринель-0.5 л, вода» показав, що стандартне відхилення отриманих значень складає 1.2%. Отримане стандартне відхилення можна прямо використовувати як додаткову стандартну невизначеність у формулі (2.10).

Результати проведеної оцінки підсумовані у таблиці 2.2. У нашому випадку основними джерелами невизначеності є:

- статистика набору спектра;
- невизначеність вторинного стандарту;
- апроксимація кривої ефективності.

Така картина буде зберігатись і для інших вимірювальних геометрій та радіонуклідів, що визначаються в продуктах харчування та зразках навколишнього середовища.

Для розрахунку розширеної невизначеності у середовищі GammaVision-32 необхідно вибрати рівень довірчої ймовірності 2σ і звіт невизначеності TOTAL (рис.2.4, а) та ввести додаткову невизначеність у поле RANDOM (рис.2.4,б). У нашому випадку це корінь квадратний із суми квадратів відносних стандартних невизначеностей збіжності результатів та активності вторинного стандарту. У протоколі програмою буде розраховано розширену невизначеність результату.

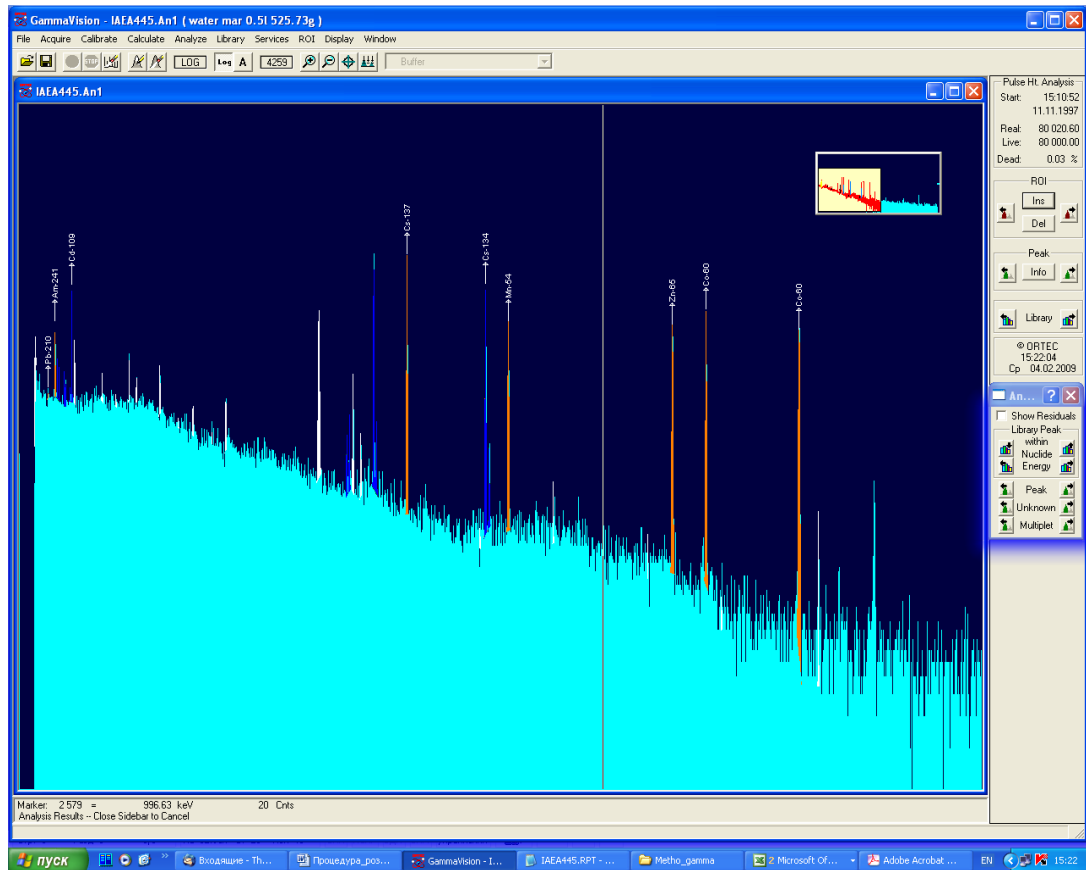
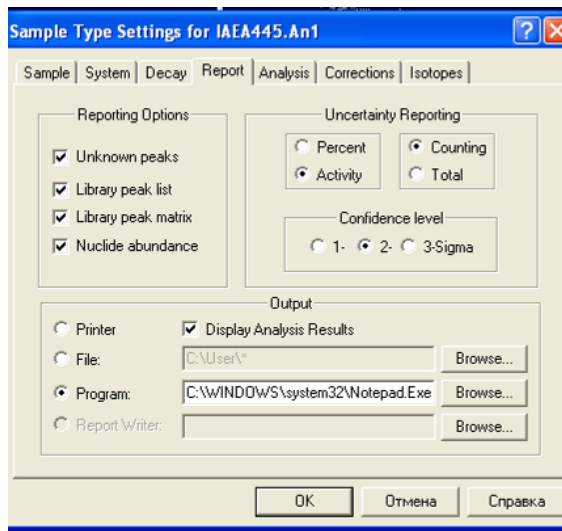
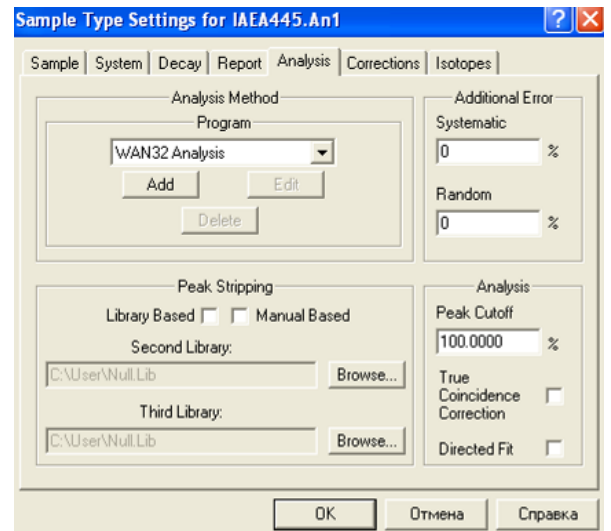


Рисунок 2.3 – Гамма-спектр вимірювального зразка



а)



б)

Рисунок 2.4 – Необхідні установки для розрахунку розширеної невизначеності результатів

Таблиця 2.3 – Джерела невизначеності і їх оцінка

Стандартна невизначеність, символ	Компонента невизначеності	Метод оцінки стандартної невизначеності	Відносна стандартна невизначеність, %
Підготування зразка для вимірювання			
$u(m)$	Втрата аналіту і/або забруднення Маса зразка Негомогенність	Не деструктивний аналіз - можна знехтувати Оцінена за даними виробника Зразок гомогенний	0.003
	Нестабільність системи під час вимірювання	Вимірювання Обладнання знаходиться в стабільному середовищі –можна знехтувати	
$u(\varepsilon)$	Ефективність Відмінності між вимірювальною і калібрувальною геометріями	Оцінена за формулою (2.11) Геометрії співпадають, вклад у невизначеність відсутній	3.0
$u(K_1)$	Корегування розпаду радіонукліда за період між відбором проб і вимірюванням Розпад за час вимірювання	Оцінена за формулою (2.12) Період напіврозпаду значно більший за час вимірювання. Можна знехтувати	0.002
$u(K_4)$	Випадкове сумування імпульсів Корегуванням самопоглинання	Оцінена за формулою (2.13) Матриці калібрувального вторинного стандарту і зразка однакові	0.0006
$u(N)$	Площа піку з врахуванням фону	Оцінено з результатів вимірювання (фону і зразка). Використано розподіл Пуассона	1.6
$u(\gamma)$	Ймовірність емісії	Ядерні дані Базується на бібліотечній базі даних	0.235
$u(\text{rep})$	Збіжність результатів	Збіжність Оцінена в експерименті (n=10)	1.2

Питома активність води 7.9 Bq kg^{-1}

Відносна об'єднана стандартна невизначеність – 3.6%

Відносна розширена невизначеність – 7.0 %

Результат $A=7.9\pm0.6 \text{ Bq kg}^{-1}$

2.3 Спектрометр із сцинтиляційним детектором

2.3.1 Обладнання

Типовий гамма-спектрометр з сцинтиляційним детектором має всі ті ж компоненти, що й напівпровідниковий (рис.2.1). Відмінності, в першу чергу, стосуються самого блоку детектування та блоку високовольтного живлення. Типовий сцинтиляційний детектор складається з кристалу сцинтилятора, який оптично з'єднаний з фотопомножувачем та попереднього підсилювача сигналу. Високовольтний блок застосовується для живлення фотопомножувача. В якості сцинтилятора в сучасних гамма-спектрометрах, які використовуються для екологічних досліджень, широко застосовують NaI(Tl) та LaBr₃(Ce). Останній має значно кращу енергетичну роздільну здатність. Розвиток електронних технологій дозволив практично всі компоненти гамма-спектрометра скомпонувати в блоці детектування (рис. 2.5), який поміщується в захист і з'єднується через USB порт із комп'ютером. Живлення, управління та передача даних здійснюється через цей порт з використанням спеціального програмного забезпечення.



Рисунок 2.5 – Зовнішній вигляд сучасного сцинтиляційного детектору з універсальним багатоканальним аналізатором, який включає блок високовольтного живлення, підсилювач, аналогово-цифровий перетворювач (Canberra,USA)

2.3.2 Енергетичне калібрування

Калібрування сцинтиляційного спектрометра в необхідному енергетичному діапазоні проводиться так як і для напівпровідникового спектрометра (див. 2.2.1.1). Якщо спектрометр не має температурної стабілізації, то необхідно досить уважно слідкувати за положенням піків і при необхідності проводити повторне енергетичне калібрування. Таке калібрування у більшості спектрометрів проводиться досить швидко у напівавтоматичному режимі. Бажано підтримувати в лабораторії, де розміщений гамма-спектрометр, постійну температуру.

2.3.3 Методи обробки спектра

В зв'язку з тим, що роздільна здатність по енергії гамма спектрометрів з сцинтиляційними спектрометрами досить низька застосовується кілька способів обробки спектра. Зазвичай, практично не можливо експериментально встановити ефективність реєстрації у кожній точці енергетичного діапазону. Тому, в деяких випадках застосовується апроксимація залежності ефективності реєстрації від енергії

2.3.3.1 Матричний метод

Широко застосовується для вимірювання активності радіонуклідів у зразках з відомим радіонуклідним складом. Для обробки спектра матричним методом (часто цей метод називається методом вікон) енергетичний діапазон спектрометра розбивається на окремі інтервали. Чутливість спектрометра для кожного енергетичного інтервалу і кожної геометрії вимірювання визначаються експериментально і записуються у вигляді матриці у файл калібрування. Для врахування вкладу кожного радіонукліду в кожне енергетичне вікно використовують для кожного радіонукліда окремий еталон з однією і тією ж матрицею (тут – матеріал). Тобто, якщо гамма спектрометр калібрується на вимірювання кількох радіонуклідів, то набираються спектри кожного радіонукліду та спектр фону. В математичному вигляді систему рівнянь для визначення площі фотопіку (тут і далі нормалізована на час вимірювання) кожного i -го радіонукліду можна записати у вигляді:

$$C_i = \sum_{j=1}^n X_j \cdot b_{ij} \quad (2.14)$$

де C_i - повна площа фотопіку i -го радіонукліду;

b_{ij} – матриця коефіцієнтів вкладу фотопіку j -го енергетичного діапазону в діапазон i , яка визначається при калібруванні спектрометра і в подальшому використовується при розрахунках активності радіонуклідів у пробах;

X_j – невідомі площі фотопіків j .

Ця серія лінійних рівнянь може бути записана у матричній формі:

$$BX^t=C^t \quad (2.15)$$

де B – матриця коефіцієнтів b_{ij} ;

X^t – транспонований вектор невідомих площ фотопіків;

C^t – транспонований вектор повних площ фотопіків зі спектра проби.

Рішення рівняння (2.15) :

$$X^t=B^{-1}C^t \quad (2.16)$$

Слід зазначити, що деякі коефіцієнти матриці B будуть рівними 0, оскільки вклад в інші енергетичні діапазони вносять розсіяні фотони, які повністю не передали свою енергію кристалу детектора. Тобто, вклад від певного фотопіку буде в область енергій, які менші від його енергії.

Активність i -го радіонукліду визначається як:

$$A_i=k_i X_{j=i} \quad (2.17)$$

де k_i - коефіцієнт чутливості детектора для фотопіку i -го радіонукліду. Він визначається при вимірюванні калібрувального еталону, який містить цей радіонуклід.

Перед калібруванням набирається фоновий спектр, який враховується при отриманні калібрувальних коефіцієнтів.

Якщо спектрометр калібрується на визначання одного радіонукліда, то все зводиться до визначання площі фотопіку у спектрі проби та використання коефіцієнта чутливості детектора, який отримується при калібруванні.

2.3.3.2 Генераторний метод

Цей метод використовується для обробки спектрів зразків, які містять невідомі радіонукліди. Він дозволяє перевірити будь-яку гіпотезу відносно радіонуклідного складу зразка і розрахувати активність радіонуклідів, які були ідентифіковані. Звичайно кількість таких радіонуклідів обмежена. В основу метода покладено припущення, що сумарний спектр проби може бути представлений лінійною комбінацією спектрів кожного радіонукліда, що міститься в пробі та фонового спектра. Метод припускає, що в кожен канал спектра дають свій вклад, всі радіонукліди, які містяться в зразку.

Існують різні модифікації цього методу. Нижче подано короткий опис методу обробки, який використовується в програмному забезпеченні спектрометрів "Прогрес" (Росія) та програмному забезпеченні АкWin (АКП, Україна).

Функції відгуку спектрометра на випромінювання окремих радіонуклідів не вимірюються, розраховуються програмою з використанням бібліотечних характеристик радіонуклідів та параметрів детектора, які визначаються при калібруванні.

Для виключення систематичної невизначеності розрахунку функцій відгуку спектрометра обробка спектра ведеться тільки в тих енергетичних інтервалах, в які попадають фотопіки всіх гамма-випромінювачів, наявність яких передбачається в зразку. Для кожної гамма-лінії кожного радіонукліду будується енергетичний інтервал, ліва і права границі якого знаходяться на відстані ширини піку на половині його висоти від енергії цієї лінії. На кожному із інтервалів j виміряний спектр представляється як сума розрахункових функцій відгуку спектрометра P_{il} на випромінювання радіонукліду i та лінії, що компенсує статистичну невизначеність:

$$Sp_l = \sum A_i \cdot P_{il} + a_j \cdot l + b_j \quad (2.18)$$

де l – індекс каналу аналізатора;

i – індекс радіонукліду;

j – індекс інтервалу, в який попадає канал l ;

P_{il} – розрахункова функція відгуку спектрометра в каналі l на випромінювання радіонукліда i . Ця функція розраховується на основі отриманих при калібруванні залежностей ефективності реєстрації від енергії, роздільної здатності від енергії, форми комптонівської частини спектра (задається у табличному вигляді для всіх фотопіків, що входять в бібліотеку), енергії лінії та квантового виходу для цієї енергії;

a_j і b_j – коефіцієнти, які враховують статистичну складову невизначеності в інтервалі j .

Значення активності радіонуклідів A_i визначаються рішенням системи рівнянь відносно A_i , α , δ , a_j , b_j методом найменших квадратів з вагою $\frac{1}{\sqrt{S_l}}$:

$$S_l - F_l + \frac{\partial(S - F)}{\partial l} \cdot (\alpha \cdot l + \delta) = Sp_l \quad (2.19)$$

де S_l і F_l повна швидкість лічби і швидкість лічби фону в каналі l , відповідно;

α і δ – коефіцієнти, які враховують можливу зміну енергетичного калібрування за час вимірювання.

2.4 Особливості визначання вмісту природних радіонуклідів у ґрунті за допомогою гамма-спектрометрії з високою роздільною здатністю

За допомогою гамма-спектрометрії з високою роздільною здатністю, крім ^{40}K , можуть бути визначені наступні радіологічно важливі радіонукліди які належать до природних радіоактивних рядів: ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb – які належать до урано/радієвого ряду; ^{235}U і ^{227}Th урано/актинієвого ряду; ^{232}Th , ^{228}Ra і ^{228}Th – торієвого ряду.

Активність деяких радіонуклідів із цих рядів (наприклад ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Th) може бути визначена тільки через активність їх дочірніх радіонуклідів. Тому дуже важливо перед вимірюванням впевнитись в існуванні рівноваги між материнськими та дочірніми радіонуклідами. В таких випадках рекомендується перед вимірюванням витримувати проби для досягнення рівноваги.

2.4.1 Визначання активності ^{238}U

Цей радіонуклід має період напіврозпаду $4.468 \cdot 10^9$ років і є родоначальником природного уран/радієвого ряду. Активність цього радіонукліду може бути визначена через вимірювання активності продуктів його розпаду ^{234}Th та $^{234\text{m}}\text{Pa}$. Дуже часто використовується лінія 63.28 кеВ ^{234}Th . При такій низькій енергії важливо враховувати самопоглинання в пробі, якщо калібрування здійснювалось з використанням іншої матриці. Необхідно враховувати вплив в область цього піка лінії 63.81 кеВ ^{232}Th з виходом 0.263 %. Використання інших ліній цього радіонукліда не рекомендовано [13].

Лінії $^{234\text{m}}\text{Pa}$ 766.37 і 1001.03 кеВ більш підходящі, оскільки мають більші енергії. Але вони мають досить низькі квантові виходи (таблиця 2.4), крім цього необхідно враховувати каскадне сумування.

Також активність цього радіонукліду може бути визначена з використанням ізотопного співвідношення активності $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, яке для проб природного походження рівне 21.7.

2.4.2 Визначання активності ^{226}Ra

Це довгоживучий радіонуклід уран/радієвого ряду ($t_{1/2}$ -1600 років). Для гамма-спектрометричного визначання вмісту цього радіонукліду в ґрунті можна використати лінію 186.10 кеВ, або лінії дочірніх радіонуклідів ^{214}Bi , ^{214}Pb після досягнення рівноваги між ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{214}Pb та ^{214}Bi (біля 30 діб).

Якщо використовується лінія 186.10 кеВ треба враховувати перекриття з лінією 185.72 кеВ ^{235}U . Таку корекцію можливо зробити знаючи активність останнього радіонукліду, наприклад, вона може бути визначена з використанням інших його ліній або іншими методами.

Для визначання активності короткоживучих продуктів розпаду необхідно використовувати герметичні контейнери, щоб запобігти втраті радону. Внаслідок втрати цього радіоактивного газу активність ^{226}Ra може бути недооцінена. Необхідно також враховувати ефект каскадного сумування, якщо в розрахунку активності приймаються до уваги всі основні лінії ^{214}Pb та ^{214}Bi . Якщо використовується тільки лінія ^{214}Pb 351.93 кеВ то цим ефектом можна знехтувати [13].

2.4.3 Визначання активності ^{210}Pb

Цей радіонуклід відноситься до уран/радієвого ряду ($t_{1/2}=22.3$ роки). При його розпаді випромінюється гамма-квант з енергією 46.54 кеВ. Для визначення активності цього радіонукліду можуть використовуватись напівпровідникові детектори з розширеним енергетичним діапазоном (зазвичай коаксіальні детектори N-типу з надчистого германію).

2.4.4 Визначання активності ^{235}U

Цей радіонуклід відноситься до уран/актинієвого ряду ($t_{1/2}=7.037\cdot 10^8$ років). При визначанні його активності можуть бути використані наступні лінії 143.76, 163.33, 185.72, 205.31 кеВ. Слід мати на увазі, що використання лінії 185.72 кеВ можливо лише за умови, коли відома активність ^{226}Ra (лінії цих радіонуклідів перекриваються). При використанні лінії 143.76 кеВ необхідно враховувати вплив лінії 144.20 кеВ ^{223}Ra .

2.4.5 Визначання активності ^{227}Ac

Цей радіонуклід відноситься до уран/актинієвого ряду ($t_{1/2}=21.8$ років). Його активність може бути визначена через активності його короткоживучих дочірніх радіонуклідів ^{227}Th , ^{223}Ra і ^{219}Rn . Для визначення активності, в основному використовується лінія ^{227}Th 235.97 кеВ, оскільки інші лінії мають низький квантовий вихід, або перекриваються з іншими піками.

2.4.6 Визначання активності ^{232}Th

Цей радіонуклід є родоначальником актинієвого ряду ($t_{1/2}=1.4\cdot 10^{10}$ років). Його гамма лінія 63.81 кеВ має низький квантовий вихід (0.263%) і перекривається з більш інтенсивною лінією ^{234}Th , а отже не може бути використана для прямого вимірювання.

Визначання його активності можливо через активності його дочірніх радіонуклідів (^{228}Ac , ^{212}Pb і ^{208}Tl) за умови наявності у пробі ґрунту радіоактивної рівноваги між ними.

Така рівновага не завжди існує в пробах ґрунту, оскільки у ланцюжку між ^{232}Th і ^{228}Ac існує ^{228}Ra з періодом напіврозпаду 5.75 років. Рівновага може бути порушена через відмінні фізико-хімічні властивості цих радіонуклідів.

2.4.7 Визначання активності ^{228}Ra

Цей радіонуклід відноситься до торієвого ряду ($t_{1/2}=5.75$ років). Активність ^{228}Ra визначається через активність його дочірнього радіонукліду ^{228}Ac , з яким він знаходиться в рівновазі через короткий період напіврозпаду останнього. При вимірюванні активності ^{228}Ac слід робити поправку на каскадне сумування.

Якщо дочірні продукти розпаду ^{228}Ac знаходяться з ним у рівновазі, вони теж можуть використовуватись для визначення активності ^{228}Ra .

2.4.8 Визначання активності ^{228}Th

Цей радіонуклід відноситься до торієвого ряду ($t_{1/2}=1.91$ років). Його активність може бути визначена через активність його дочірніх радіонуклідів (Таблиця 2.4), якщо вони знаходяться з ним у радіоактивній рівновазі. Рівновага між ними досягається через 22 доби.

У випадку рівноваги для визначення активності ^{228}Th можна використовувати лінії 727.4 кеВ (^{212}Bi) та 583 кеВ (^{208}Tl).

При вимірюванні активності ^{224}Ra по лінії 240.99 кеВ слід врахувати вклад від лінії ^{214}Pb 242.00 кеВ.

Для того щоб використовувати активності ^{212}Pb та ^{208}Tl для визначання активності їх попередників необхідно щоб ^{220}Rn залишався у пробі (необхідно герметизувати її). Якщо використовувати лінії ^{208}Tl , то слід враховувати схему розпаду його попередника.

У всіх випадках слід враховувати ефект сумування імпульсів.

Таблиця 2.4 – Вибрані гамма-лінії для визначення природних радіонуклідів та радіонукліди, які вносять завади

Радіонуклід, активність якого визначається	Радіонуклід, активність якого вимірюється	Енергія, E_γ кеВ	Ймовірність емісії, P_E %	Радіонуклід, що заважає (E_γ , P_E)
^{238}U	^{234}Th ^{234}Th ^{234}Th	63.28 92.37 92.79	4.1 2.42 2.39	^{232}Th (63.81 кеВ; 0.263 %) $\text{Th-K}\alpha 1$ (93.35 кеВ; 5.6 %) -
^{238}U	^{234m}Pa	1 001.03	0.839	-
^{226}Ra	^{226}Ra	186.10	3.51	^{235}U (185.72 кеВ; 57.2 %)
^{226}Ra	^{214}Pb	295.22 351.93	18.15 35.10	^{211}Bi (351.06 кеВ; 12.91 %) -
^{226}Ra	^{214}Bi	609.31 1 120.29 1 764.49	44.6 14.70 15.10	- - -
^{210}Pb	^{210}Pb	46.54	4.25	-
^{235}U	^{235}U	143.76 163.33 185.72 205.31	10.96 5.08 57.20 5.01	^{223}Ra (144.23 кеВ; 3.22%) - ^{226}Ra (186.10 кеВ; 3.51 %) -
^{227}Ac	^{227}Th	235.97	12.3	-
^{232}Th	^{228}Ac ^{228}Th ^{208}Tl	див. ^{228}Th		- - -
^{228}Ra	^{228}Ac	209.25 338.32 911.20 968.97	3.89 11.27 25.80 15.8	- ^{223}Ra - (338.28 кеВ; 2.79 %) - -
^{228}Th	^{224}Ra	240.99	4.10	^{214}Pb (241.98 кеВ; 7.12%)
^{228}Th	^{212}Pb	238.63 300.09	43.30 3.28	- ^{227}Th (300.00 кеВ; 2.70 %) ^{231}Pa (300.07 кеВ; 2.47 %)
^{228}Th	^{208}Tl	277.36 583.19 860.56 2 614.53	2.27 30.4 4.47 35.64	^{228}Ac (278.95 кеВ; 0.191 %) ^{228}Ac (583.41 кеВ; 0.111 %) - -
^{40}K	^{40}K	1 460.83	10.67	^{228}Ac (1 459.3 кеВ; 0.997 %)

3. МЕТОДИ ВИЗНАЧАННЯ ВМІСТУ БЕТА-ВИПРОМІНЮЮЧИХ РАДІОНУКЛІДІВ

Активність бета-випромінюючих радіонуклідів може бути визначена непрямыми методами, які базуються на фізичних ефектах взаємодії їх іонізуючого випромінювання з речовиною (радіометрія) або прямим методом - шляхом вимірювання кількості атомів радіонукліда, що присутні в пробі, з використанням мас-спектрометрів. Радіометричні методи базуються на іонізуючих властивостях бета-частинок. Проходячи через речовину гамма-кванти втрачають в ній енергію за рахунок взаємодії з атомарними електронами. В результаті взаємодії атоми речовини іонізуються (збуджуються). В залежності від властивостей речовини в ній може накопичуватись заряд, випромінюватись фотони. Величини накопиченого заряду або енергії фотонів в деяких випадках пропорційні енергії бета-частинок. Дія основних типів детекторів бета-випромінювання базуються саме на таких вторинному ефектах, спричинених взаємодією випромінювання з речовиною. Загалом, радіоізотопи з відносно коротким періодом напіврозпаду $t_{1/2}$, відповідно, високою питомою активністю (активність на одиницю маси ізотопу в Бк/г) найкраще ідентифікуються з використанням радіометричного методу. Радіоактивні ізотопи з великим періодом напіврозпаду і низькою питомою активністю найкраще визначається за допомогою мас-спектрометрії. Бета-частинки, що випускаються радіоактивним ізотопом, мають неперервний спектр. Їх енергія може змінюватись від майже повної енергії розпаду ($E_{\max}$) і майже до нуля. Тому застосування бета-спектрометрії обмежене для якісної ідентифікації радіонуклідів у суміші, яка містить кілька бета-випромінюючих радіоізотопів. В основному, бета спектрометрія використовується для вимірювання вмісту бета-випромінюючих радіонуклідів у проба, які містять тільки певні радіонукліди з деякими обмеженнями на співвідношення між їх активностями. Загалом, визначання активності бета-випромінюючого радіонукліда пов'язане з його хімічним виділенням із проби та з наступним вимірюванням активності радіометричним методом з використанням різних детекторів. Для визначення сумарної бета-активності можуть застосовуватись різні типи детекторів: лічильники Гейгера-Мюллера, іонізаційних камери, тверді сцинтиляційні детектори, напівпровідникові поверхнево-бар'єрні детектори, газонаповнені і проточні пропорційні лічильники, рідкі сцинтилятори

Метод можна розділити на кілька процедур, кожна з яких вносить певну невизначеність у кінцевий результат:

- підготовка лабораторного зразка;

- калібрування спектрометра (радіометра) та вимірювання;
- розрахунок питомих активностей радіонуклідів;
- представлення кінцевих результатів.

Основна перевага бета-спектрометрії це можливість прямого вимірювання активності кількох радіонуклідів (зазвичай це ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{40}K) в пробі без їх хімічного виділення. Бета-спектрометрія дозволяє проводити як якісний так і кількісний аналіз вмісту радіонуклідів у пробі. Перелік найбільш важливих, з точки зору опромінення людини, бета-випромінювачів з характеристикою їх випромінювання приведено нижче (табл. 3.1). Майже всі радіонукліди, приведені у цій таблиці є чистими бета-випромінювачами, і визначення їх активності у пробах навколишнього середовища з використанням детекторів бета випромінювання. Винятком є ^{137}Cs , який, в основному, визначається за активністю дочірнього короткоживучого гамма-випромінюючого радіонукліду $^{137\text{m}}\text{Ba}$, та ^{99}Tc , концентрація якого досить часто визначається за допомогою мас-спектрометрії. Хоча визначення активності ^{99}Tc з використанням бета-радіометрів також досить поширене.

Більшість радіонуклідів, які приведені в таблиці нижче, виробляються при експлуатації ядерних реакторів, регенерації ядерного палива та випробувань ядерної зброї. Деякі з них, такі як ^3H , ^{14}C , ^{137}Cs і ^{90}Sr мають велике радіологічне значення з точки зору впливу на навколишнє середовище і людину. Довгоживучі радіонукліди, такі як ^{99}Tc та ^{36}Cl , турбують людство як потенційні опромінювачі, що накопичуються разом з радіоактивними відходами.

Таблиця 3.1 – Бета-випромінюючі радіонукліди, які можуть відігравати важливу роль в опроміненні людини при аварійних ситуаціях на підприємствах ядерно паливного циклу. Ядерні дані згідно з [14]

Радіонуклід	Період напіврозпаду, років	Максимальна енергія, кеВ	Середня, кеВ	Вихід на один розпад, %
^3H	12.3	18.6	5.7	100
^{32}P	0.039	1710.3	694.9	100
^{14}C	5734	156.5	49.5	100
^{36}Cl	301000	710	251	99
^{90}Sr	28.8	546.2	195.8	100
^{90}Y	0.0074	2284	935	99.99
^{99}Tc	210000	293.5	84.6	100
^{137}Cs	30.17	512	157	94.6
^{241}Pu	14.4	20.8	5.2	100

3.1 Обладнання для визначання вмісту бета-випромінюючих радіонуклідів

3.1.1 Бета-спектрометри

Бета-спектрометри виробляються і широко використовуються в Україні, Росії та Білорусі (країни, що зазнали радіоактивного забруднення в результаті аварії на ЧАЕС) для контролю вмісту ^{137}Cs і ^{90}Sr в продуктах харчування на предмет відповідності допустимим рівням, які діють в цих країнах. Бета-спектрометрія не знайшла широко застосування в інших країнах. Застосування бета-спектрометрів для одночасного визначення активності суміші ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{40}K має обмеження на вміст у пробі природних радіонуклідів (дочірні радіонукліди ^{238}U). Тому, зазвичай, бета спектрометри не використовуються для визначення цих радіонуклідів у пробах ґрунту та інших пробах, які можуть містити продукти розпаду урану.

Типовий бета-спектрометр складається з наступних блоків (рис. 3.1):

- тонкий сцинтиляційний детектор різного діаметру (70-150мм);
- попередній підсилювач сигналу (як правило інтегрований в один блок з детектором);
- блок високовольтного живлення детектора;
- лінійний підсилювач вихідного сигналу;
- пасивний захист детектора з товщиною стінки 5-10 см. Як матеріал захисту найчастіше використовується свинець.;
- багатоканальний аналізатор імпульсів (БКА) для "сортування" імпульсів за величиною, передачі накопичених даних для аналізу на персональний комп'ютер (ПК). БКА можуть виготовлятися у вигляді окремих блоків або бути інтегровані у ПК у вигляді плати. Як правило використовують БКА з 1024 каналами.;
- програмне забезпечення для управління гамма-спектрометром, аналізу спектра, зберігання інформації та забезпечення якості вимірювань.

Розвиток електронних технологій дозволяє значно зменшити розміри складових спектрометра. Вигляд сучасного спектрометричного комплексу представлено нижче (рис. 3.2).

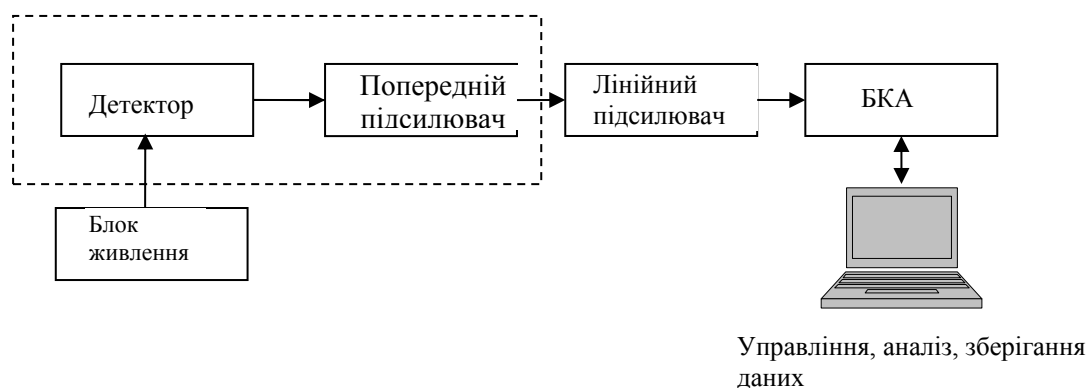


Рисунок 3.1 – Блок-схема типового бета-спектрометра



Рисунок 3.2 – Зовнішній вигляд сучасного бета-спектрометра фірми АКП (Україна)

Визначення активності радіонуклідів базується на реєстрації з допомогою сцинтиляційного спектрометра неперервних бета-спектрів, які відрізняються один від одного формою і розташуванням на енергетичній шкалі. Для їхньої обробки з метою визначення активності окремих нуклідів використовується метод енергетичних інтервалів

$$b_i^0 = (b_i - b_i^\phi) \pm \sigma_i, \quad (3.2)$$

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{b_i}{t} + \frac{b_i^\phi}{t_\phi}}$$

де t, t_ϕ - час вимірювання відповідно проби та фону.

Величина активності нуклідів визначається шляхом розв'язання системи рівнянь, кількість яких m визначається числом енергетичних інтервалів (метод відомий в математичній фізиці як обернена задача).

Будь який спектрометр можна використовувати для вимірювання зразків, які містять тільки один радіонуклід, що був виділений радіохімічним методом.

3.1.2 Бета-радіометри

Радіометри – це прилади, які дозволяють вимірювати сумарну бета активність проби в певному діапазоні енергій. Різні типи детекторів працюють в певному діапазоні. Газонаповнені детектори Гейгера-Мюллера широко застосовуються для контролю рівня поверхневого забруднення на об'єктах ядерно-паливного циклу, в наукових лабораторіях, для вирішення моніторингових завдань по контролю забруднення навколишнього середовища. Як правило, зараз, вони не використовуються для визначення активності бета-випромінюючих радіонуклідів, оскільки мають високий фон (а відповідно і висока мінімально вимірювана активність) та працюють в діапазоні енергій від 150 кеВ. Радіометри на базі пасивованих іонно-імплантованих планарних кремнієвих детекторів (PIPS) мають нижчий енергетичний поріг реєстрації бета-частинок. Тонке вхідне вікно цих детекторів дозволяє реєструвати навіть м'яке бета-випромінювання. Товщина таких детекторів складає менше 475 мкм. Конструкція таких детекторів і матеріали, що використовуються для їх виробництва дозволяють досягнути мінімального рівня шумів і забезпечити високу ефективність реєстрації низькоенергетичного бета-випромінювання і хорошу роздільну здатність для конверсійних електронів. Для прикладу, в таблиці 3.2 приведені характеристики напівпровідникових детекторів фірми CANDBERRA (USA). Фон таких детекторів складає 0.02 імп.с^{-1} , а ефективність реєстрації ^{90}Sr біля 30 %. Реальний енергетичний діапазон радіометрів з такими детекторами від 100 кеВ. Більшість сучасних приладів мають механізм автоматичної подачі проб. На рис. 3.3 приведений

зовнішній вигляд сучасного приладу з напівпровідниковим детектором та автоматичною подачею зразків для вимірювання альфа-бета активності iMatic™ (Candberra, USA).

Таблиця 3.2 – Характеристики напівпровідникових детекторів фірми CANDBERRA (USA)

PIPS детектори серії В			
Площа, мм ²	Роздільна здатність бета-частинок, кеВ	Порогова енергія, кеВ	Номер моделі
50	6	18	B50AM
100	7	21	B100AM
300	11	33	B300AM
450	12	36	B450AM
600	16	48	B600AM
900	20	60	B900AM
1200	25	75	B1200AM



Рисунок 3.3 – Зовнішній вигляд сучасного приладу з напівпровідниковим детектором та автоматичною подачею зразків для вимірювання альфа-бета активності iMatic™ (Candberra, USA)

Інший тип детекторів це газонаповнені або газо-проточні пропорційні лічильники. Сигнал на виході такого детектора пропорційний енергії детектованої частинки. Тобто, такі детектори можуть використовуватись в спектрометрах. У пропорційному лічильнику використовується суміш інертного газу, відома під назвою Р-10(суміш 90% аргону, 10% метану). Використання аргону пов'язане з низьким іонізуючим потенціалом цього газу (15.4 eV). Іонізуюча частинка (електрон, альфа-частинка) стикається з молекулою інертного газу і іонізує її з утворенням електрона і позитивно зарядженого атому. На своєму шляху в детекторі іонізуюча частинка залишає слід електрон-іонних пар уздовж своєї траєкторії. Якщо частинка повністю втратила енергію в детекторі, то кількість цих пар пропорційна початковій енергії частинки (частинка з енергією 1 MeV продукує біля 30000 пар).

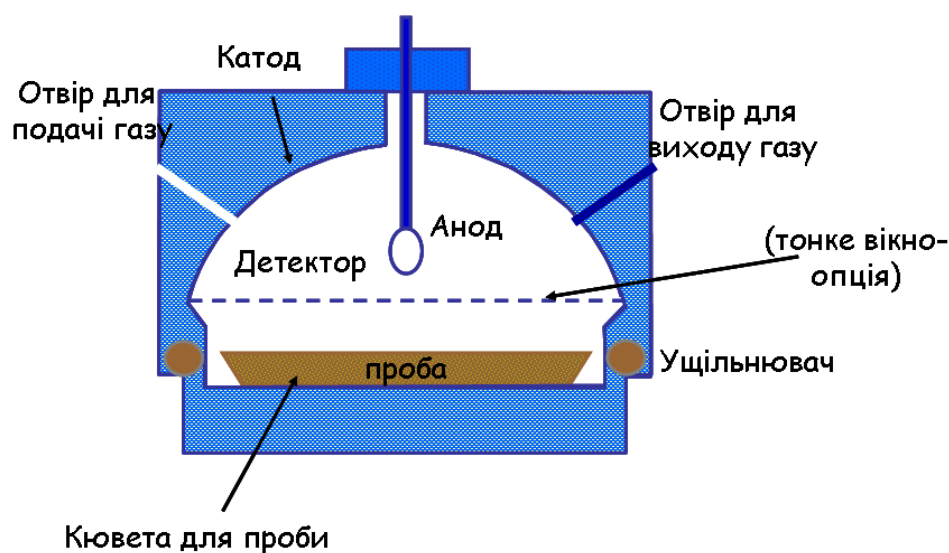


Рисунок 3.4 – Принципова схема і зовнішній вигляд сучасного газо-проточного пропорційного детектора

Принципова схема і зовнішній вигляд такого детектора сучасного газо-проточного пропорційного детектора показаний на рис.3.4. Такі детектори використовуються для реєстрації альфа та бета частинок. Область детектування може бути відділена від зразка тонким вікном. Такі детектори використовуються для вимірювання активності бета-випромінюючих радіонуклідів з енергією бета-частинок більше 100 кеВ. Безвіконні детектори використовуються для вимірювання активності альфа-випромінюючих радіонуклідів і низькоенергетичних бета-випромінювачів (такі як ^3H та ^{14}C). В цьому випадку проба поміщається в сам об'єм детектора. Безвіконний детектор має високу ефективність реєстрації, але існує ймовірність його забруднення



Рисунок 3.5 – Зовнішній вигляд сучасного альфа/ бета-радіометра з газо-проточним пропорційним детектором MPC 9300 (Ortec, USA)

На рис. 3.5 приведений зовнішній вигляд сучасного альфа/ бета-радіометра з газо-проточним пропорційним детектором. Використовується для вимірювання сумарної бета – альфа активності у вибраних енергетичних діапазонах. Типовий фон такого приладу біля $0.01 \text{ імп. сек}^{-1}$. Такий низький фон досягається за рахунок використання 10см свинцевого захисту та захисного пропорційного детектора великого об'єму з системою антиспівпадінь, який забезпечує захист основного детектора від високоенергетичного космічного випромінювання. Ефективність реєстрації для різних радіонуклідів наступна:

Безвіконний режим (Гарантована/Типова): ^{90}Sr >45%/65%; ^{99}Tc >40%/50%; ^3H >15%/25%; ^{241}Am >45%/50%;

Віконний режим (Гарантована/Типова): ^{90}Sr >45%/65%; ^{99}Tc >30%/35%; ^{241}Am >35%/42%.

3.1.3 Рідинно-сцинтиляційні радіометри та спектрометри

Існує обмежене число типів детекторів, які мають досить високу ефективність реєстрації м'яких бета- та альфа-випромінювачів. Серед них рідкі сцинтиляційні детектори. Застосування таких детекторів вимагає, у більшості випадків, підготовки проб у рідкій формі. Завдяки високій ефективності реєстрації випромінювання, досягається така висока чутливість методу, яка прийнятна для широкого кола відповідних задач.

Визначення тритію та радіокарбону, вимірювання жорстких бета-випромінювачів, Черенковського лічення, реєстрації альфа-випромінювачів є далеко не повним переліком застосування рідких сцинтиляційних детекторів.

3.1.3.1 Принцип та особливості роботи

Рідинно-сцинтиляційне лічення (РСЛ) - це метод реєстрації іонізуючого випромінювання за допомогою рідких сцинтиляторів (РС). Принциповою рисою РСЛ є 4 π -геометрія вимірювання. Це досягається за рахунок того, що вимірювана проба безпосередньо поміщається в РС.

РСЛ використовувалися спочатку винятково для вимірювань м'яких бета-випромінювачів, таких як тритій і ^{14}C . Проведені пізніше дослідження можливостей методу для визначення ^{90}Sr , ^{89}Sr , а також інших альфа- і бета-випромінюючих радіонуклідів дозволили розширити галузь застосування методу. Традиційні РСЛ мають недоліки, що роблять їх застосування неможливим для контролю об'єктів навколишнього середовища: відносно високий рівень фону, низька енергетична роздільна здатність для альфа- і бета-частинок, і як результат - обмежена продуктивність. Серйозну проблему становить шкідливий вплив домішок на процес реєстрації випромінювання проб - гасіння сцинтиляцій, яке виявляється у зміні форми зареєстрованого спектра та погіршення ефективності реєстрації випромінювання.

Основу роботи РС [15] визначають наступні процеси:

- поглинання кінетичної енергії, виділеної в РС при радіоактивному розпаді;
- формування збудженого стану в розчиннику;
- передача енергії з розчинника в сцинтилятор;
- емісія флуоресценції сцинтилятора;

- реєстрація світлових квантів.

Механізм переходу енергії між молекулами розчинника і сцинтилятора добре описується відповідними моделями [16]. Аналіз цих моделей відкриває можливість оптимізації роботи як РС у цілому, так і кожної компоненти РС зокрема. Найбільш оптимальна організація випромінювання світла в два етапи: первинний сцинтилятор одержує кінетичну енергію, випромінює її у вигляді світла, а потім вторинний сцинтилятор поглинає це світло і випромінює отриману енергію в іншому світовому енергетичному діапазоні, оптимальному для реєстрації фотоелектронним підсилювачем (ФЕП). При цьому доцільне використання вискоєфективних ФЕП, що мають низький рівень шуму. Серед великої кількості існуючих сцинтиляторів [15] найбільше поширення знайшли: PPO - 2,5-diphenyloxazole, POPOP - 1,4-bis-2-(5-phenyl-oxazolyl) benzene, butil-PBD - 2-(4-t-butylphenyl)-5-(biphenyl)-1,3,4-oxadiazole та TP - p-terphenyl.

Так, при вимірюваннях ^{14}C в бензолі зазвичай використовують PPO і POPOP, відповідно як первинні і вторинні сцинтилятори, однак не менш ефективним є застосування butil-PBD та bis-MCB. Максимальну ефективність реєстрації при вимірюваннях дають багатоконпонентні суміші, як в органічних, так і у водних сумішах. При цьому для підготовки РС використовуються різні розчинники, що дозволяє готувати рідкі, желеподібні і багатофазні проби, а також реєструвати випромінювання безпосередньо з фільтрів, металевих дисків і т.п. Як розчинники використовують толуол, бензол, діоксан, спирти та ряд інших речовин.

Гасіння. Явище гасіння проб зумовлене тим, що проба і детектор є одним цілим. Присутність у РС самої проби, різних домішок приводить до зміни умов реєстрації спектра випромінювання. Природа гасіння домішок - це кольорове фарбування і вплив хімічних домішок на роботу РС.

Для стандартизації проб широко використовується корекція гасіння за методами внутрішнього та зовнішнього стандартів, методів відношення каналів і подвійного співвідношення каналів. Найбільш широке поширення знайшли два перших.

Метод внутрішнього стандарту полягає у тому, що кожна проба вимірюється повторно, причому для другого виміру в пробу вносять фіксовану активність вимірюваного радіонукліда для калібрування, набагато вищу за вимірювану активність, що дозволяє не враховувати вимірювану активність при калібруванні. Цей метод простий, точний і ефективний, але він вимагає великої витрати каліброваного розчину, генерує відходи і виключає повторні виміри проб. При цьому передбачається, що внесення активності стандарту не змінює стану сцинтилятора. Метод зовнішнього стандарту

розроблений у 1962 р. [17] полягає у тому, що, крім реєстрації спектра проби, проводиться реєстрація спектра комптонівського випромінювання, зареєстрованого в зразку, при його опроміненні джерелом жорсткого гамма- або рентгенівського випромінювання, яке називають зовнішнім стандартом. При цьому спектр зовнішнього стандарту, отримують за допомогою двох вимірювань, як різницю спектра проби, що опромінюється зовнішнім стандартом, і спектра самої проби. Аналіз спектру зовнішнього стандарту дозволяє формалізувати процедуру визначення ступеня гасіння проби, що дає можливість потім проводити корекцію гасіння як в автоматичному режимі, так і записувати значення параметра гасіння для наступного його використання при зовнішній корекції. Як внутрішня (режим: СРМ/ОРМ, реалізований у більшості РС лічильників), так і зовнішня корекція здійснюється за допомогою аналізу кривої гасіння.

До недоліків цього методу варто віднести залежність реєстрації комптонівського випромінювання від об'єму проби, товщини стінок пляшечки та інших факторів. Проте, при виконанні стандартизації процедур підготовки проб, цей метод дає прийнятну корекцію гасіння. Очевидні переваги методу зовнішнього стандарту послужили його детальній розробці і широкому впровадженню в серійних РС лічильниках.

Вибір вимірювальної пляшечки. Пляшечки для вимірювань відіграють дуже важливу роль, оскільки матеріал стінки пляшечки визначає ефективність переходу світлового потоку, швидкість лічення фону, а також є джерелом фото- і гальмівних електронів внаслідок впливу гамма-проміння зовнішнього стандарту. З цієї причини для проведення вимірювань, і особливо рутинних, важливо, щоб оптичні властивості і швидкість лічення фону використовуваних пляшечок були ідентичними. Пляшечки для вимірювань виготовляють зі скла, поліетилену, нейлону, кварцу і тefлону.

Скляні пляшечки досить практичні, але мають невисоку енергетичну роздільну здатність і відносно високе значення фону за рахунок високого вмісту ^{40}K у стінках. Пластикові - практичні, дешеві, мають кращі фонові характеристики, але вони не досить герметичні і на їх стінках відбувається сорбція деяких реагентів. Кварцові і тefлонові пляшечки мають найкращі характеристики, але вони занадто дорогі. Тому для рутинних досліджень найбільш широко використовуються пластикові, нейлонові і скляні пляшечки зі знизеним вмістом ^{40}K . Для проведення низькофонових вимірів, таких як виміри тритію і ^{14}C , а також при реєстрації черенковського випромінювання, краще застосовувати тefлонові пляшечки. Це ж стосується проведення низькофонових альфа- і альфа/бета-вимірів. Найбільше поширення набула розробка пляшечок з тefлону для вимірів ^{14}C .

Розвиток РСЛ. Застосування РСЛ для контролю об'єктів навколишнього середовища

реальне тільки при застосуванні сучасного устаткування. Найбільш важливий момент це використання для побудови приладів систем як пасивного, так і активного захисту, що дає можливість істотно знизити фон.

Інший напрямок удосконалювання РСЛ - використання амплітудного аналізу спектра замість використання "сліпих" заздалегідь вибраних вікон. Обробка спектра (обчислення результату) проводиться окремо від запису спектра.

Наступним кроком розвитку стало використання дискримінації між альфа- та бета-випромінюванням, що дає, з одного боку - можливість одночасної і незалежної реєстрації альфа- і бета-випромінювання, а з іншого боку - дозволяє істотно знизити фон реєстрації альфа-випромінювання. Це можливо завдяки тому, що фонові сигнали за формою подібні тим, що дає бета-випромінювання. Вони усуваються із каналу реєстрації альфа-променів під час реєстрації і потрапляють до каналу реєстрації бета-променів.

Таким чином, сучасні РСЛ забезпечують можливість реєстрації альфа- і бета-проміння в широкому енергетичному діапазоні з прийнятним низьким фоном, дають можливість аналізу спектра. При цьому власне альфа-спектрометр може мати невеликі розміри, тоді як розміри бета- чи альфа/бета-спектрометра визначаються пасивним і активним захистом - необхідними елементами низькофонового бета-спектрометра. Спектр випромінювання найбільш важливих бета-випромінювачів займає енергетичний інтервал від одиниць кеВ до декількох МеВ. Тому прилад для реєстрації бета-спектрів повинен мати або легко здійснюване перемикування між діапазонами, або до його складу має входити аналого-цифровий перетворювач з амплітудним логарифматором, що дозволить одночасно реєструвати і відображати широкий діапазон енергій випромінювання. Останній кращий, оскільки дає змогу відображати й аналізувати весь спектр одночасно і однаково ретельно для кожного діапазону енергій.

У 1984 році було створено ультра-низькофоновий РС альфа/бета-спектрометр Quantulus 1220™ фірми Wallac Oy, Фінляндія. Цей прилад містить у собі перераховані вище властивості сучасного комбінованого приладу. Приблизно в той же час стали доступними близькі за класом прилади інших виробників. Для популярних типів вимірювань, наприклад, радіокарбонове датування, або вимірювання тритію, була істотно збільшена точність вимірювання і поліпшена межа детектування.

Реєстрація черенковського випромінювання є додатковою функцією РС спектрометрів і її легко реалізувати на сучасних РС спектрометрах. Для реєстрації жорстких бета-випромінювачів у розчині цей метод має наступні переваги:

- високу ефективність реєстрації;

- відносно великий об'єм проби, до 22 мл - 100% обсягу пляшечки;
- досягнення низького фону за рахунок використання схем збігу і антизбігу;
- проста підготовка проб для безбарвних розчинів;
- висока концентрація кислот, лугів і солей не позначається на роботі;
- вимірювання проби не заважає їй, вона не змінюється і може бути використана для інших цілей;

Ефект Черенкова. Принцип. Заряджена частинка здатна випускати електромагнітне випромінювання, коли вона рухається через прозоре середовище зі швидкістю v , меншою за граничну швидкість світла c у вакуумі, але більшою, ніж її фазова швидкість у цьому середовищі. Це випромінювання відоме як випромінювання Черенкова [18]. Оскільки швидкість частинки більша ніж швидкість передачі електромагнітних хвиль у середовищі, утворюється хвиля емісії. Характерний конус емісії, співнаправлений із хвилями даної частоти, які випромінюються під певним кутом у напрямку руху зарядженої частинки. За своєю природою формування черенковського випромінювання схоже на формування ударної хвилі, яка виникає на поверхні конуса Маха, коли літак подолав звуковий бар'єр.

Частинка, яка рухається зі швидкістю $v > c/n$, де c — швидкість світла у вакуумі, а n — показник заломлення середовища, випромінює під кутом, який визначається формулою :

$$\cos \theta = \frac{c}{v \cdot n} \quad (3.3)$$

Конус випромінювання Черенкова стискається у міру зниження швидкості руху зарядженої частинки через речовину і зникає в момент, коли швидкість частинки дорівнює фазовій швидкості світла в діелектричному середовищі. Умова, за якої відбувається емісія Черенкова, визначається відношенням $nv/c > 1$, з якого можна одержати граничну енергію, що залежить від показника заломлення середовища. Наприклад, значення граничної енергії реєстрації для води, гліцерину, насиченого водяного розчину за Na і Perspex, що мають показники заломлення світла (n): 1,330; 1,449; 1,490 і 1,50, становлять відповідно 0,264; 0,195; 0,178 і 0,177 МеВ. Таким чином, електрони бета-випромінюючих радіонуклідів, фотоелектрони й електрони Комптона, які отримують при реєстрації гамма-випромінювання і такі, що мають енергію вищу за граничну енергію для даного середовища, можна виміряти шляхом реєстрації їх черенковського випромінювання [18].

Коефіцієнт виходу фотонів черенковського випромінювання у воді розраховано у роботі [19]. Кількість фотонів у даному спектральному діапазоні, обумовлена ефектом Черенкова, є відносно низькою. Амплітуда оптичних імпульсів від випромінювання Черенкова порівняна з амплітудою імпульсів, які отримують при реєстрації тритію, але форма спектра залежить від енергії бета-частинки і параметрів приладу, таких як підсилення, рівень дискримінатора, ширина вікна та ін.

Черенковське випромінювання є ударною хвилею, що містить у собі компоненти всіх частот з потоком енергії більшим у напрямку до фіолетової області. При використанні РС спектрометрів для реєстрації випромінювання Черенкова з метою одержання високої ефективності перевага надається фотоелектронним помножувачам (ФЕП) із кварцовими віконцями внаслідок їх високої чутливості до ультрафіолетової частини спектра. Крім енергії ізотопу, показника заломлення світла і щільності дисперсії середовища на ефективність реєстрації впливають такі фактори, як матеріал пляшечки, розмір проби і т.д.

3.1.3.2 *Рідинно-сцинтиляційний спектрометр-радіометр Quantulus*

Область застосування приладу включає в себе радіокарбонове датування, дослідження стану навколишнього середовища, геофізичні та інші дослідження, в яких необхідно визначити наявність малих кількостей альфа -і бета- випромінюючих радіонуклідів. Унікальний за своїми характеристиками прилад дозволяє вимірювати вміст тритію у воді без підготовки проб на рівнях до 1 Бк/л. В даний час розроблені методики, що дозволяють розділяти ізотопи у складній суміші. Quantulus має пасивний й активний захист (рис. 3.6) і з точки зору мінімізації фону не має конкурентів у порівнянні з будь-яким рідинно-сцинтиляційним радіометром в світі. Блок детектування знаходиться в свинцевому захисті (пасивний захист) з максимальною товщиною 200 мм вгорі , 100 мм на бічних стінках і 150 мм внизу. Головка поршня системи подачі зразків виконана з міді і є частиною пасивного захисту. Активний захист від космічних променів і фонового гамма-випромінювання складається з рідинно-сцинтиляційного охоронного детектора, який працює на антизбігах з основним детектором. Зовнішній контейнер активного захисту з безкисневої міді є додатковою пасивною захистом від зовнішнього випромінювання. Зверху може встановлюватися додатковий плоский лічильник космічних часток (окрема опція).

Зовнішнє стандартне джерело знаходиться за захистом зони реєстрації у власному свинцевому контейнері. Це забезпечує максимальне ослаблення його випромінювання при

положенні джерела поза зоною вимірювань. Спеціально підібрані матеріали конструкції (з мінімальним вмістом радіонуклідів) і фотопомножувачі (з високою квантовою ефективністю, низьким фоном і високою стабільністю). Крім цього радіометр має зовнішню радіоантену, що забезпечує гасіння радіоперешкод. Загалом, інтенсивність фону залежить від енергії і області тритію складає $0.008 \text{ імп. сек}^{-1}$. Для високоенергетичної області фон сягає $0.03 \text{ імп. сек}^{-1}$.

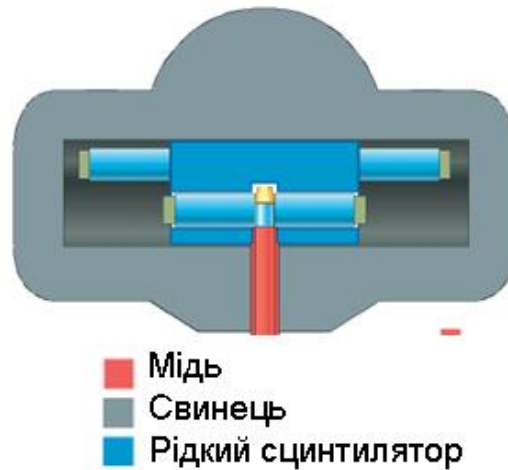


Рисунок 3.6 – Активний та пасивний захист блоку детектування Quantulus 1220

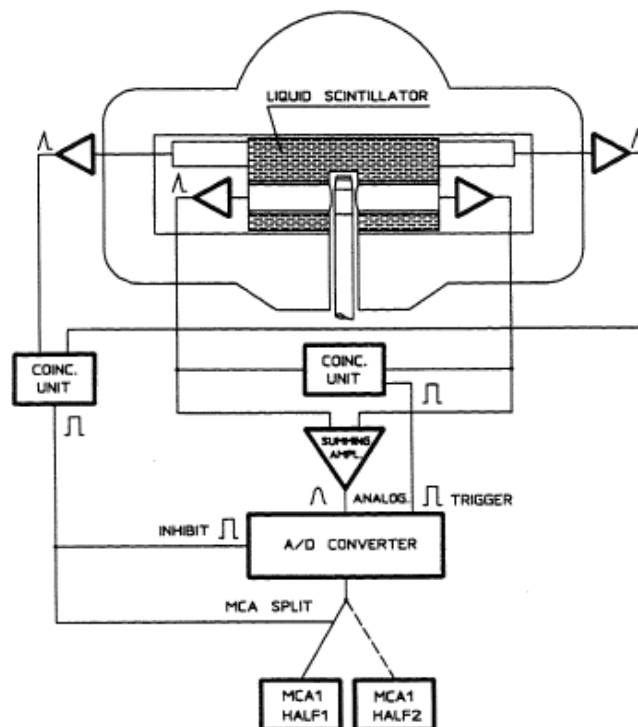


Рисунок 3.7 – Структурна схема Quantulus 1220

Прилад широко застосовується для вирішення наступних задач:

- Аналізи питної води на вміст Rn, Ra, U, сумарна альфа / бета активність;
- Аналіз продуктів харчування на вміст $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$;
- Дослідження радіоактивного забруднення в результаті аварій ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ^{137}Cs , Pu);
- Дослідження підземних вод і океанографічні дослідження;
- Радіокарбонне датування археологічних і художніх зразків (^{14}C);
- Фальсифікації в мистецтві, у виробництві вина і лікєро-горілочаних виробів (^{14}C);
- Дослідження в біології і біосинтезі (^{14}C , ^{32}P , ^{33}P);
- Моніторинг скидів і викидів атомної енергетики (^3H , ^{14}C);
- Моніторинг радіоактивних відходів (^3H , ^{14}C , ^{99}Tc , ^{36}Cl , Pu).

Основний недолік використання цього методу для радіоекологічного моніторингу полягає в складній підготовці проб. Проби, в основному, мають бути переведені у розчин, який має відповідати певним критеріям щодо сумісності з сцинтилятором (вміст лугу або кислот). Також, при вимірюванні вмісту бета-випромінюючих радіонуклідів, спектри яких перекриваються, підготовка проб повинна забезпечити хімічне виділення необхідного радіонукліду.

3.2 Калібрування радіометрів

Для калібрування радіометрів застосовується метод відносних вимірів радіоактивності. Метод полягає у вимірюванні проби з відомою активністю (зразкове джерело) і порівнянні отриманого результату з вимірами проби з невідомою активністю. Необхідною вимогою є забезпечення максимальної ідентичності зразкового джерела пробі з невідомою активністю (геометрія, густина, хімічний склад (при використанні рідких сцинтиляторів)) та умов вимірювання (енергетичний діапазон, напруга живлення детектора). Зразкове джерело готується, як правило, із зразкового розчину необхідного радіонукліду. Наприклад, якщо ми визначаємо активність ^{90}Sr за дочірнім ^{90}Y то береться аліквота зразкового розчину стронцію, додається носій заліза Fe^{3+} і осаджуються гідроокси високовалентних елементів і ітрій в тому числі на мембранний фільтр який і буде зразковим джерелом для бета-спектрометра чи радіометра. Потім, проводиться вимірювання цього зразкового джерела у вибраному енергетичному діапазоні і, з врахуванням фону, визначається коефіцієнт реєстрації як відношення швидкості лічби до активності цього джерела та оцінюється невизначеність такого калібрування з врахуванням всіх значимих її джерел. Оцінка невизначеності коефіцієнта реєстрації повинна бути проведена обов'язково, оскільки вона буде давати основний вклад в загальну

невизначеність активності проби, яка буде розрахована з використанням цього коефіцієнта.

3.3 Особливості визначання радіологічно-значимих бета-випромінюючих радіонуклідів

3.3.1 Визначання активності ^{90}Sr у ґрунті

Розглянуті нижче методи описують вимірювання активності ^{90}Sr в рівновазі з ^{90}Y і ^{89}Sr , які є чистими бета-випромінювачами, у зразках ґрунту. Для виділення цих радіонуклідів із проби можуть застосовуватись різні хімічні методи. Так само активність виділених радіонуклідів може бути виміряна із застосуванням різних приладів, які описані вище. Вибір методу вимірювання залежить від походження забруднення, характеристики ґрунту, необхідної точності вимірювань і наявності обладнання. Схема визначання ізотопів стронцію з використанням різних методів приведена у табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Процедури визначання ізотопів стронцію в залежності від походження радіоактивних випадіннь

Походження		Старі випадіння				Свіжі випадіння	
Радіонуклідний склад		$^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$				$^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}, ^{89}\text{Sr}$	
Виділення	Елемент	Sr		<			

3.3.1.1 Десорбція стронцію

Тестовий зразок вагою до 100 г обзолюється в муфельній печі при температурі 600°C на протязі 12 годин. Проба переноситься в стакан, додається 8М азотна кислота із розрахунку 10 мл на 1 г ґрунту. Мокре озолення проби проводиться на плитці на протязі 2 годин з постійним перемішуванням суспензії механічним змішувачем і додаванням перекису водню для руйнування органіки. Після цього проба відфільтровується з використанням паперового фільтра. Твердий залишок відкидається, фільтрат використовується для подальших процедур.

Мітка або носій додають у пробу перед кислотним озоленням. Як правило, суспензія залишається на добу для досягнення ізотопної рівноваги.

3.3.1.2 Радіохімічне виділення стронцію

Існує три основні методи хімічного виділення стронцію: осадження, екстракція в розчині і екстракційної хроматографії з використанням селективного смоли.

Осадження оксалатів

Цей метод підходить для розділення всіх мінеральних елементів в пробах ґрунту з високим вмістом мінеральних солей, включаючи стронцій. Він полягає в розділенні рідкоземельних елементів, в тому числі і стронцію та ітрію, від лужноземельних шляхом осадження оксалатів при рН 4. В розчині залишаються цезій і розчинні комплекси заліза, алюмінію, магнію та урану. При прокалюванні осаду оксалати переводяться в окисли, при чому залізо та алюміній утворюють важкорозчинні окисли.

Розділення елементів проходить на стадії осадження гідроокисів безвугільним аміаком. Для осадження гідроокисів перед внесенням аміаку в пробу додають Fe^{3+} та перекис водню. Перекис водню необхідний для переведення іонів заліза та марганцю у вищі ступені окислення. Разом із $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та $\text{Mn}(\text{OH})_4$ будуть співосаджуватись ^{90}Y , ^{210}Pb , ізотопи урану та торію. ^{90}Sr при цьому залишається в розчині. Шляхом осадження карбонатів досягається додаткова очистка стронцію від бета-випромінювачів.

Таким чином, при осадженні гідроокисів проходить розділення ^{90}Sr від його дочірнього радіонукліда ^{90}Y і з цього моменту весь ітрій буде продуктом розпаду ^{90}Sr , який виділений з проби. При досягненні рівноваги активність ^{90}Y буде рівна активності ^{90}Sr . Після цього необхідно знову провести розділення радіонуклідів і за активністю ітрію визначити активність стронцію

За відсутності ^{89}Sr ^{90}Sr вимірюється шляхом вимірювання активності ^{90}Y або $^{90}\text{Y} + ^{90}\text{Sr}$ у рівновазі.

При наявності ^{89}Sr (свіжі випадіння) у пробі, необхідно проводити кількаразове вимірювання стронцію в різні моменти часу. Розрахунок активностей радіонуклідів проводиться з врахуванням розпаду ^{89}Sr за проміжок часу між вимірюваннями.

Докладно цей метод, спираючись на міжнародний стандарт [20], описаний в Додатку А.

Рідинна екстракція

Цей метод оснований на екстракції ^{90}Y , який знаходиться у рівновазі з ^{90}Sr , з розчину проби з використанням органічних розчинників. Хімічне розділення швидко і не вимагає великих технічних ресурсів. Ітрій екстрагується з розчину проби з використанням органічного розчинника HDEHP (di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid), при pH 1.4. Після промивання органічної фази в 1М HCl і повторного екстрагування ітрію з тієї ж фази з використанням 9 молярного розчину HCl, розчин знову очищається з використанням розчину TOM (trioctyl methyl ammonium chloride). Потім, перед вимірюванням ітрію осаджується у вигляді оксалату і прожарюється в печі при 900° С.

Контроль чистоти проби здійснюється повторним вимірюванням через проміжок часу, який перевищує один період напіврозпаду ^{90}Y . Величина зменшення активності, яка описується законом розпаду цього радіонукліда, підтверджує чистоту отриманої проби.

У пробах, які містять високий рівень природних радіонуклідів важко досягнути бажаної селективності. З ^{90}Y екстрагується певна частина природних бета-випромінювачів.

Цей метод добре підходить для аварійних ситуацій і в цілому для всіх проб з низьким вмістом бета-випромінюючих радіонуклідів.

Після підготовки проби, вміст ^{90}Y може бути визначений на бета-радіометрі (спектрометрі) чи шляхом вимірювання черенковського випромінювання на рідинно-сцинтиляційному радіометрі.

Селективна хроматографія

Цей метод заснований на селективному хроматографічному розділенні стронцію з використанням смоли з краун-ефіром (4,4'(5')-ди-т-бутилциклогексил-18-краун-6). Хімічного розділення проходить швидко і часто використовується для моніторингу навколишнього середовища. Основний недолік – присутність стабільного стронцію значно знижує хімічний вихід аналізу.

Лужноземельні елементи у розчині проби (стронцій, кальцій, барій) осаджуються у вигляді фосфатів. Барій, якщо присутній у великих кількостях, видаляється у вигляді нітрату. Стронцій селективно адсорбується на колонці з краун-ефіром з розчину 8M HNO₃, а потім елюється 0.05M HNO₃ або водою.

Активність ⁹⁰Sr вимірюється за допомогою рідинного-сцинтиляційного радіометра, радіометра з пропорційним лічильником або бета-спектрометра. У двох останніх випадках елюат, що містить радіонуклід, просто упарюють в кюветі для вимірювання.

3.3.2 Визначання активності ⁹⁰Sr у прісній воді

Аналіз вмісту радіостронцію у воді у випадку високої питомої активності досить простий. Якщо питома активність ⁹⁰Sr перевищує 100 Бк/л то вимірювання активності може бути проведене без хімічного виділення стронцію з використанням рідинно-сцинтиляційного радіометра. Проба змішується з рідким сцинтилятором і проводиться вимірювання спектру у високоенергетичній області ⁹⁰Y. Також вміст радіонукліду у такій пробі води може бути безпосередньо визначений шляхом вимірювання інтенсивності випромінювання Черенкова (без використання сцинтилятора). У випадку високої питомої активності радіостронцію певна кількість проби також може бути випарена на кюветі для вимірювання з наступним визначенням активності на бета-спектрометрі. Також питома активність такої проби може бути виміряна на бета-спектрометрі без будь якого концентрування.

При моніторингових спостереженнях питома активність ⁹⁰Sr у водоймах та ґрунтових водах зазвичай є досить низькою (< 0.1 Бк/л). У такому випадку об'єм проби має перевищувати 10 л. Попереднє концентрування стронцію у пробі великого об'єму проводиться зазвичай осадженням карбонатів або фосфатів. Подальше очищення стронцію від інших бета-випромінювачів може проводитись кількаретовим осадженням гідроокисів або використанням селективних смол (див.3.3.1.2).

3.3.3 Визначання активності ⁹⁰Sr у молоці

Основна проблема, що виникає при визначенні ⁹⁰Sr в молоці полягає у відділенні його від великих кількостей присутнього кальцію, який заважає проведенню аналізу. Методи оксалатного і карбонатного осадження стронцію при аналізі молока досить трудомісткі, але можуть застосовуватись.

Всі запропоновані радіохімічні підходи при аналізі ^{90}Sr в молоці можна умовно розділити на дві великі групи:

- визначення ^{90}Sr у золі молока;
- визначення радіостронцію в молоці без його сушіння і озолення.

Визначення ^{90}Sr у золі молока

Найбільш простим можна вважати фосфатний метод, який базується на попередньому виділенні з розчину золи молока рівноважного дочірнього ізотопу ^{90}Y у вигляді фосфорнокислого ітрію. Надалі проводиться очищення ^{90}Y від радіоактивних і нерадіоактивних елементів, радіометрія препарату і визначення хімічного виходу по стабільному носію ітрію після прожарювання оксалату до двоокису ваговим методом.

Досить широко використовуються методи визначення радіостронцію в золі молока за допомогою рідких екстрагентів. В якості екстрагуючих речовин застосовують трибутилфосфат [21], Д2ЕГФК [22], моноізооктіловий ефір метілфос-фонові кислоти [23], краун - ефіри [24].

Для оцінки рівня забрудненості молока по ^{90}Sr застосовують такий клас синтетичних матеріалів, як іонообмінні смоли [25].

При всьому своєму різноманітті дані методики мають істотні недоліки - переведення проби молока у форму золи, а також очікування часу досягнення рівноваги в системі ^{90}Sr - ^{90}Y і виділенням останнього із золи молока, або після відділення материнського ізотопу і накопичення ^{90}Y .

В УкрНДІСГР була розроблена методика вимірювання вмісту ^{90}Sr в молоці з використанням бета-спектрометра без стадії озолення. В пробу молока об'ємом 0.25 л вноситься 100 мл концентрованої азотної кислоти і мітка ^{85}Sr , проба доводиться до кипіння на плитці. Суспензія охолоджується до кімнатної температури і сирно-жирова маса відділяється від сироватки, яка містить Ca-Sr, фільтруванням через паперовий фільтр. Потім в сироватку додається 15г щавлевої кислот $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і рН доводиться до 4 додаванням концентрованого аміаку без карбону. Випадають оксалати Ca. Після відстоювання оксалати відфільтровуються, отриманий фільтр підсушується на повітрі, покривається тонкою лавсановою плівкою і використовується в якості лічильного зразка для спектрометрії. Хімічний вихід визначається вимірюванням цього зразка на гамма спектрометрі за активністю ^{85}Sr (середній вихід біля 90%). Слід зазначити, що ^{90}Sr і ^{90}Y не в рівновазі і необхідно калібрування спектрометра, яке дозволяє розділити активності цих радіонуклідів у лічильному зразку. Зразок може бути залишений на час, який необхідний

для досягнення рівноваги (2 неділі). В цьому випадку немає необхідності розділяти спектрометр може бути відкалібрований на одночасне вимірювання активності $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$.

Новий експрес-метод визначення радіостронцію в зразках молока був розроблений в США [26]. Він дозволяє виділити стронції і провести вимірювання його активності на протязі 8 годин. Цей метод базується на осадженні фосфату кальцію, розчинення осаду азотною кислотою для коагуляції залишкового жиру та білків білки і швидке виділення стронцію з використанням Sr Resin (Eichrom Technologies). Для 100 мл проби молока мінімальна вимірювана концентрація складає $0.5 \text{ Бк} \cdot \text{л}^{-1}$.

Коротко ця метод полягає у виконанні наступних операцій:

- до 100 мл проби молока у віалі для центрифугування додати 50 мл води;
- додати 2 мл 1.25M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і 5 мл $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;
- додати кілька крапель фенолфталеїнового індикатора;
- додати аміак до зміни кольору на темно фіолетовий (pH10);
- провести центрифугування на протязі 10хв;
- додати до розчину 20 мл 3M HNO_3 , при цьому $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ розчиниться, а жир/білок коагулюється;
- провести центрифугування;
- перенести розчин у стакан;
- промити осад 10-15 мл 3M HNO_3 і перенести розчин в той же стакан;
- випарити розчин в стакані досуха;
- провести мокре озолення сухого залишку (15 мл концентрованої HNO_3 і 5 мл 30 % H_2O_2);
- провести озолення залишку в муфельній печі при 550°C на протязі 30-60 хв (до того часу поки колір золи не буде білим);
- провести мокре озолення сухого залишку (10-15 мл концентрованої HNO_3 і 5 мл 30 % H_2O_2);
- розчинити в 10 мл розчину 8 M HNO_3 -1M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$;
- провести стандартне виділення стронцію з використанням 3 мл Sr Resin (картриджі 2 мл +1 мл);
- Послідовно промити колонки:
 - 15 мл 8M HNO_3
 - 5 мл 3M HNO_3 -0.05M щавлевої кислоти
 - 7 мл 8M HNO_3
- Вимити Sr 13 мл 0.05M HNO_3 .

Після виділення проба може бути виміряна з використанням наявного в лабораторії радіометричного обладнання.

3.3.4 Визначання активності ^{90}Sr у рослинності

При високій питомій активності ^{90}Sr у рослинності і відсутності інших бета випромінювачів (крім ^{40}K та ^{137}Cs) його визначання може бути проведено інструментально з використанням бета-спектрометра (вміст радіонукліду в пробі для вимірювання має перевищувати МДА приладу). Також у деяких випадках можна провести концентрування радіонуклідів озоленням з наступним вимірюванням золи.

Існує багато різних методів хімічного виділення стронцію з проби рослинності. В основному, всі методи які описані вище для ґрунту, можуть бути використані і для рослинності. Нижче приводиться перелік процедур, які використовуються для визначення активності ^{90}Sr у рослинності.

Стадія озолення:

зважити повітряно-суху пробу ($m < 100$ г) рослинності і помістити його в металеву кювету;
помістити пробу в муфельну піч на 1.5 год при температурі 300С;
підвищити температуру до 600С і провести озолення проби на протязі 10-12 годин.

Стадія кислотного озолення:

обережно змочити зразок водою і змити золу в стакан;
додати до суспензії 30 мл конц. HCl ;
при перемішуванні на плитці довести суспензію до кипіння;
після охолодження відфільтрувати нерозчинний осад на паперовому фільтрі " синя стрічка";
твердий залишок промити дистильованою водою і відкинути;

Стадія осадження оксалату кальцію:

в стакан відважити 10-20 г щавлевої кислоти і долити отриманий фільтрат;
підігріти стакан до повного розчинення щавлевої кислоти і довести рН аміаком до 4.1;
охолодити стакан;
провести тест на повноту осадження оксалатів;
відфільтрувати осад оксалатів, промити дистильованою водою, підсушити на повітрі;
перенести фільтр із осадом в тигель.

Стадія озолення оксалату кальцію:

помістити тигель з оксалатом кальцію в муфельну піч і озолувати при температурі 600С на протязі 8 годин;

Стадія накопичення ^{90}Y і підготовки лічильного зразка:

витримати зразок для на протязі 2 неділь для досягнення рівноваги між ^{90}Sr та ^{90}Y ;
перенести зразок в стакан і додати 2М HCl до повного розчинення осаду;
додати 0.5 мл розчину YCl_3 і нейтралізувати до $\text{pH} > 8$ додаванням аміаку;
суспензію перемішати і дати відстоятись на протязі кількох хвилин;
відфільтрувати осад через мембранний фільтр 0.22-0.45 мкм і підсушити на повітрі (але не висушувати повністю);
провести вимірювання отриманого лічильного зразка на бета-спектрометрі або радіометрі.

3.4 Визначання активності тритію

Тритій є бета-випромінювачем з дуже низькою енергією бета-частинок (таблиця 3.1). Тому для визначення його активності в об'єктах навколишнього середовища можуть застосовуватись радіометри які мають високу ефективність у цій енергетичній області. В основному використовуються рідинно-сцинтиляційні радіометри. Основне завдання пробопідготовки полягає в очищенні проби від інших радіонуклідів та від речовин, що можуть продукувати свічення сцинтилятора. Для очистки води можуть застосовуватись колонки (^3H колонки, Triskem, France), які містять набір іонообмінних смол та смоли для очистки від органічних включень. Такі колонки застосовуються у випадку коли не потрібно концентрувати тритій, як альтернатива дистиляції.

При радіоекологічних дослідженнях тритію в більшості випадків його визначають у воді. При необхідності досліджування інших проб з матеріалу проби отримують воду за одним із процесів: виморожування - з повітря; дистиляція - для каламутної води, солоної води, води, яка містить у собі інші радіонукліди, сечі; для тканин рослин, або тварин - спалювання, уловлювання та очистка води та інше [27, 28]. Для підготовки проб, для яких необхідне застосування більш чутливого методу визначення, може використовуватись процес електролітичного ізотопного збагачення проби води [29, 30], або переведення вимірюваної проби у форму бензолу з наступним вимірюванням тритію в бензолі [31, 32]. Останній відкриває надзвичайні можливості очистки проб води (рідини) суттєво забрудненої зокрема органічними речовинами.

Для вимірювань використовується рідинно-сцинтиляційні радіометри. Вимірювання водних проб проводиться тільки в одноразових поліетиленових флаконах, що виключає можливість перенесення активності. Проба води об'ємом 8 мл змішується з 12 мл сучасної сцинтиляційної рідини Optifase Hisave 3 (для вимірювань можна використовувати інші рідини, ефективність вимірювання на рідинно-сцинтиляційному спектрометрі Wallac

1220 Quantulus™ складає біля 20%. Час вимірювання проби становить до 120-300 хвилин, що забезпечує мінімально детектовану активність (МДА) біля 1 Бк кг^{-1} при статистичній похибці не більше від 30%.

3.5 Визначання активності ^{14}C

Радіокарбон надходить в живі організми рослин та тварин з повітря, їжі, води. Техногенна компонента радіокарбону є маркером, який дає можливість проводити ретроспективні дослідження. Рослини або однорічні рослини, або шар однорічного приросту в багаторічних рослинах дають усереднену характеристику вмісту радіокарбону CO_2 повітря за вегетаційний період, тому вони є досконалим об'єктом дослідження змін радіокарбону в повітрі. Прямі вимірювання вмісту радіокарбону в повітрі малоінформативні оскільки вони описують ситуацію короткого часу: за годину, день і рідко тиждень чи місяць, що звужує застосування таких досліджень.

Однак якою б не була проба, що досліджують, визначаючи рівень радіокарбону, у значній частині випадків формою проби для проведення вимірювань є бензол, а методом визначення – детектування в рідких сцинтиляторах [33, 34, 35]. Тобто вихідним матеріалом можуть бути: дерево, трава, CO_2 , вода, карбонати, тощо, а внаслідок хімічних перетворень отримують бензол по шляху перетворень - вуглець (вугілля, карбонати, біомаса, тощо) - карбід літію - ацетилен - бензол [36, 33, 37]. Для досліджень більшості проб необхідна попередня обробка. Певні форми проб, наприклад спирти, повністю готові до вимірювань, варто тільки додати сцинтиляційні добавки.

Складна технологія підготовки проб до дослідження вмісту радіокарбону має багато елементів, які підлягають модифікації і оптимізації. Наведемо приклади: зазвичай проби деревини досліджують за методом, який містить у собі обвуглювання проби з наступним отриманням карбиду літію. Обвуглювання супроводжується втратами (до 60-80%) за масою деревини і до 50% за масою карбону. Модифікована технологія прямого синтезу бензолу в процесі піролізу [38] дає вигреш у використанні маси карбону.

3.6 Визначання активності ^{36}Cl

Методи визначання базуються на осадженні хлориду срібла з наступним вимірювання його осаду на бета-радіометрі(спектрометрі).

Ґрунтові води. До 250 мл (при низькому вмісті радіонукліду об'єм проби може бути збільшено) додається 10 мл концентрованої азотної кислоти і 10 мл 8% розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

$6\text{H}_2\text{O}$ (або $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Нітрати використовуються для коагуляції осаду AgCl і попереджують осадження на його поверхні інших радіонуклідів. До розчину додається послідовно при перемішуванні 0.36 мл 1.35М $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і 5 мл 0.59М розчину AgNO_3 . Через 20 хв. осад AgCl , який кількісно містить ^{36}Cl , відфільтровується на ацетат-целюлозному фільтрі з діаметром пор 0.22 мкм. Осад висушується під пресом на протязі 2 днів. Маса зразка для вимірювання складає 0.16-0.20 г, діаметр 3.5 см. Інтенсивність бета-потoku ^{36}Cl вимірюється на бета-спектрометрі (радіометрі), який попередньо відкалібрований на такі умови вимірювання.

Грунт. Проба попередньо висушується при кімнатній температурі. 100 г наважка проби поміщається в стакан, додається 0.1 М NHAc . Суспензія інтенсивно перемішується на протязі 30 хв. і відстоюється 1 добу. Потім розчин відділяється від твердої фази фільтруванням через паперовий фільтр "синя стрічка", промивається дистильованою водою. Коли фільтрат мутний, проводиться додаткове фільтрування через мембранний полімерний фільтр з діаметром пор 0.22 мкм. До розчину додається 20 мл концентрованої азотної кислоти і 20 мл 8% розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і проводиться осадження хлориду срібла, як описано вище.

Рослинність.

Сира проби рослинності подрібнюється (вага проби 0.2-0.5 кг) з використанням механічних подрібнювачів). До подрібненої проби додається 40 мл 4 М розчину NaOH . Проба висушується в сушильній шафі при 130 °С, а потім обзолюється у муфельній печі при 400°C (не перевищувати температуру!). Після 6 -годинного озолення проба послідовно промивається розведеною HNO_3 та дистильованою водою. Твердий залишок із фільтром повторно обзолюють при тих же умовах. Отриману золу промивають розведеною HNO_3 та дистильованою водою. Фільтрати, що отримані після першого та другого озолення об'єднуються. Далі, таким же чином як і для ґрунту, проводиться осадження AgCl на мембранний фільтр і вимірювання його активності на бета-спектрометрі.

4. МЕТОДИ ВИЗНАЧАННЯ ВМІСТУ АЛЬФА-ВИПРОМІНЮЮЧИХ РАДІОНУКЛІДІВ

Кількісний і якісний аналіз вмісту альфа випромінюючих радіонуклідів грає важливу роль в загальній оцінці радіологічної ситуації при контролі навколишнього середовища і для організації радіаційного захисту. І ця роль в сучасному світі буде тільки зростати, оскільки розвиток і функціонування ядерно-паливного циклу вимагає оцінки його впливу на навколишнє середовище.

Альфа-випромінювання радіоактивних ізотопів характеризується спонтанним випусканням альфа-частинок з енергіями, що зазвичай лежать в діапазоні 3-10 MeV. Альфа-частинки мають відносно велику масу і є повільними. По цій причині вони швидко втрачають енергію в речовинах. Навіть товщини одного листа паперу достатньо, щоб їх затримати. Поглинання альфа-частинок в самій пробі є однією із причин, чому не можна визначити вміст того чи іншого радіонукліду при прямих вимірюваннях на альфа-спектрометрі. Іншою причиною є те, що енергії альфа-частинок більшості ізотопів відрізняються одна від одної в малому енергетичному діапазоні і роздільна здатність спектрометрів не дозволяє їх відрізнити. Тобто, визначення вмісту того чи іншого радіонукліду вимагає, у більшості випадків, його хімічного виділення з проби.

В подальшому увага буде звернена на визначення радіоекологічно-значимих радіонуклідів, забруднення якими оточуючого середовища може призвести до додаткового опромінення людини. При проведенні радіоекологічного моніторингу в елементах оточуючого середовища часто контролюються вміст ізотопів урану (234, 235, 238) та продуктів їх розпаду, трансуранових елементів: ізотопів плутонію (238, 239, 240), ^{241}Am і ізотопів кюрію.

Загалом всі радіохімічні методи визначення вмісту альфа-випромінюючих радіонуклідів в пробах навколишнього середовища розділяються на наступні етапи:

- попередня підготовка проби;
- виділення радіонуклідів з матриці проби;
- хімічне виділення;
- виготовлення тонкого джерела;
- вимірювання його активності на альфа-спектрометрі.

4.1 Базові процедури радіохімічного виділення та аналізу радіонуклідів

4.1.1 Попередня підготовка проби

Попередня підготовка має на меті гомогенізацію, консервацію проби, а також підготовку її до подальших хімічних процедур. Для різних об'єктів навколишнього середовища ця процедура досить детально описана у розділі 1.

4.1.2 Десорбція радіонуклідів з проби

Застосовується для ґрунту, порід, проб рослинного і тваринного походження, та продуктів харчування. Суть процедури полягає у виділенні радіонуклідів з матриці проби та переведенні їх у розчин.

Як приклад розглянемо проби ґрунту. Коли радіонуклід абсорбується на частинках ґрунту з водного розчину або випадає у вигляді аерозолів прямо на ґрунт, він легко десорбується прямою обробкою сильних кислот. В зразках ґрунту радіонуклід може бути у вигляді органічних комплексів (як продукт метаболізму рослин та тварин). У такому випадку він виділяється шляхом руйнування даних органічних речовин в ґрунті прокалюванням досліджуваного зразка при температурі від 500 ° С до 600 ° С. У деяких випадках, при нагріванні, плутоній утворює тугоплавкі сполуки, які вимагають обробки фтористоводородною (плавиковою) кислотою або розчинення при сплавлянні проти з лугом. Після озолення проби на протязі не менше 5 годин проводиться її обробка сильними кислотами. Для прискорення процесу вилучення радіонукліду в розчин екстракція проводиться при нагріванні і перемішуванні у витяжній шафі. Також на цьому етапі широко можуть застосовуватись мікрохвильові печі. Оскільки при виконанні хімічних процедур частина проби може бути втрачена, а радіонуклід не повністю вилученим із матриці твердої фази ґрунту то в пробу вноситься певна кількість радіоактивного ізотопу радіонукліду, який визначається. Оскільки ця „мітка” має такі ж хімічні властивості як радіонуклід, то і поводить ся на всіх етапах хімічних процедур однаково. При рівноважних умовах процеси сорбції та десорбції будуть однаковими для мітки та радіонукліду, що нас і цікавить. Тобто, мітка дає можливість визначити хімічний вихід радіонукліду. Іншими словами в процесі аналізу враховуються як втрати радіонукліду за рахунок втрати частини проби в ході процедур, так і не повне вилучення радіонукліду з ґрунту.

Якщо радіонукліди включені в склад матриці частинок ґрунту (наприклад радіонукліди, викинуті в навколишнє середовище при випробуваннях ядерної зброї або природні радіонукліди, які включені в склад мінералів) то необхідне повне розчинення

проби. В такому випадку процес розкладу проводиться з застосуванням плавикової кислоти або сплавлянням проби з лугом або іншими солями.

Проби води, у випадку коли необхідно визначити вміст розчинних форм радіонуклідів, спочатку фільтрують. Потім фільтрат обробляється азотною або соляною кислотою і вноситься мітка. Проба підкислюється для того, щоб перевести радіонукліди в розчинний стан і запобігти протіканню біологічних процесів. Далі проводиться селективне осадження радіонуклідів (концентрація) оскільки об'єм проби може складати сотні літрів. Як один із методів концентрації може бути застосоване осадження гідроокисів високовалентних металів (як носій застосовується залізо).

Проби рослинності, фільтри зазвичай обзолюються та обробляються сильними кислотами з обов'язковим внесенням мітки, як і у випадку ґрунтових проб.

4.1.3 Хімічне виділення

Методи, які використовуються для розділення і очищення, включають рідинну екстракцію [39], іонообмінну [40] і екстракційну хроматографію [41, 42]. В деяких випадках використовується суперпозиція кількох цих методів.

Радіонукліди екстрагуються з розчину проби в середовищі азотної кислоти різної концентрації використовуючи різні органічні катіонні обмінники. Для ізотопів плутонію може використовуватися розчин HDEHP (біс(2-етилгексил) фосфорна кислота) в гептані, для ізотопів урану може використовуватись ТБФ (ефір фосфорної кислоти). Очищення органічної фази закінчується промиванням розчину в 6М HCl.

Радіонукліди можуть бути розділені з використанням іонообмінних смол. У цьому випадку використовується властивість радіонуклідів утворювати в азотній кислоті аніонні комплекси різної стійкості. Наприклад, плутоній у 8М азотній кислоті утворює стійкий гексанітрат плутонію $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$, який при проходженні через колонку з аніонітом зв'язується з його позитивно зарядженими комплексами. Інші елементи проходять з розчином через колонку. Екстрагується плутоній розчином соляної кислоти.

Селективна екстракційна хроматографія є сучасним і швидким методом аналізу вмісту альфа-випромінюючих радіонуклідів при проведенні моніторингу. Екстракційна хроматографія ідеально підходить для виділення радіонуклідів з широкого кола типів проб. Дана методика поєднує в собі селективність рідина-рідинної екстракції з простотою застосування колонкової хроматографії. Зараз в світі широко застосовуються селективні смоли фірми Triskem International (Франція), а саме:

TEVA Spec

Нерухома фаза смоли TEVA складається з триалкілметиламонію. Смола TEVA здатна селективно абсорбувати всі чотиривалентні іони актиноїдів (у вигляді їх нітратних комплексів) з азотної кислоти в широкому діапазоні її концентрацій. Поглинання іонів актиноїдів (IV) максимально в розчинах 3М HNO_3 , на відміну від сильноосновних аніонообмінних смол, де максимум поглинання спостерігається в розчинах 8М HNO_3 .

UTEVA Spec

Смола UTEVA в якості нерухомої фази містить діамін амілфосфонат (ДА [АФ]). U (VI) екстрагується нерухомою фазою у вигляді нейтрального нітратного комплексу. Нерухома фаза має селективність по відношенню до U (VI) на фоні всіх часто супутніх елементів, таких як Al, Fe, лужні і лужноземельні метали.

TRU Spec

Нерухома фаза в смолі TRU складається з суміші похідного оксиду карбамоїл-метілфосфіна (КМФО) і трибутилфосфату (ТБФ). Поєднання КМФО-ТБФ значно підвищує абсорбційну здатність по відношенню до трьох- (напр. Am (III)), а також чотирьох-і шестивалентних актиноїдів.

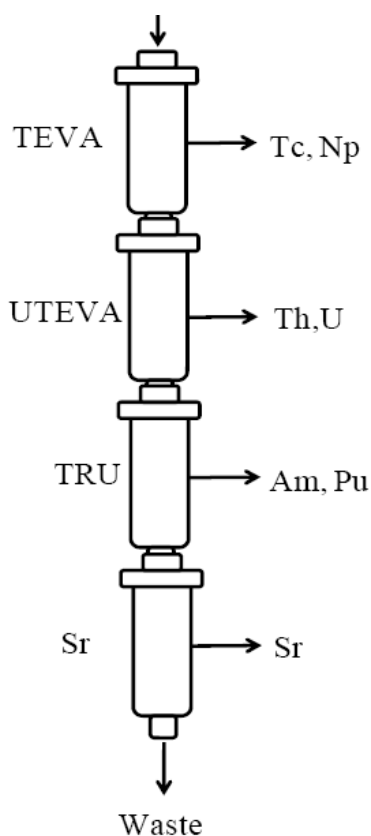


Рисунок 4.1 – Приклад комплексного використання екстракційних смол

Однією з оригінальних можливостей смол TEVA, UTEVA і TRU є можливість їх комплексного використання (рис.4.1). Один і той же розчин пропускають послідовності через всі три колонки. Після пропускання розчину колонки розділяють і послідовно вимивають різні радіонукліди з кожної колонки. На базі цих смол створено багато методів, які дозволяють практично розділити всі радіонукліди в пробі і визначити їх активності.

4.1.4 Приготування джерела для вимірювання

На слідуючому етапі із виділеного розчину, що містить той чи інший альфа-випромінюючий радіонуклід, виготовляється тонке джерело для альфа-спектрометрії. Для досягнення хорошого розділення піків виділених радіонуклідів необхідно, щоб ці радіонукліди були нанесені на планшет рівномірним тонким шаром (в ідеалі – один атомарний шар).

Існує три основні методи підготовки тонкошарового джерела: випарювання із органічного розчинника, електролітичне осадження та фторидне осадження/фільтрація.

Метод прямого випарювання водного розчину також може використовуватись для виготовлення джерела для альфа-спектрометрії. Але він приводить до недостатньо рівномірного розподілу радіонукліда на планшеті, а сам осад включає тверді домішки. Тому цей метод майже не використовується.

Пряме випарювання органічних розчинів дає змогу отримувати хороші джерела для альфа-спектрометрії. Так, розчин теноілтрифторацетона (ТТА) в бензолі використовується для комплексування U і Th, а розчин ТТА в толуолі для виділення плутонію. Після хроматографічного виділення радіонукліду, розчин, який містить цей радіонуклід, випарюється насухо, а осад оброблюється кислотою для знищення залишків органіки. Потім радіонуклід екстрагується з водного розчину ТТА, екстракт поміщається на металічний диск і випарюється.

Метод електролітичного осадження дає найкращі результати при виготовленні джерела для альфа-спектрометрії [43]. З хімічно виділеного радіонукліда готується електроліт, з якого, при пропусканні електричного струму, проходить осадження аніонів радіонукліда на металевий диск. Анод завжди виготовляється із платини. Отримане джерело є хімічно стійким і може зберігатись в лабораторії необмежено довго. Основний

недолік цього методу це великі затрати часу на виготовлення одного джерела (до двох годин).

Одним з найбільш вдалив методів без електролітичного осадження є осадження актиноїду з малими кількостями (50-100 мкг) рідкоземельних елементів-носіїв (церій, неодим і т.і.). Носії можуть бути осаджені у вигляді фторидів або гідроокисів. Невелика кількість осаду відфільтровується через мембранний фільтр (0.1 мкм), висушується, закріплюється на мішені і використовується для альфа-спектрометрії.

4.1.5 Альфа-спектрометрія

Заключним етапом по визначенню вмісту альфа-випромінюючого радіонукліду в пробі є альфа-спектрометрія. Альфа-спектрометричний комплекс складається із спектрометра, аналізатора імпульсів, вакуумного насоса та програмного забезпечення для аналізу спектра (рис.4.2). Найбільш поширені зараз два типи детекторів – кремнієвий поверхнево-бар'єрний (SSB) та пасивований імплантований планарний (PIPS). Останній має технічні переваги: нижчий рівень шуму, вища роздільна здатність, вища надійність

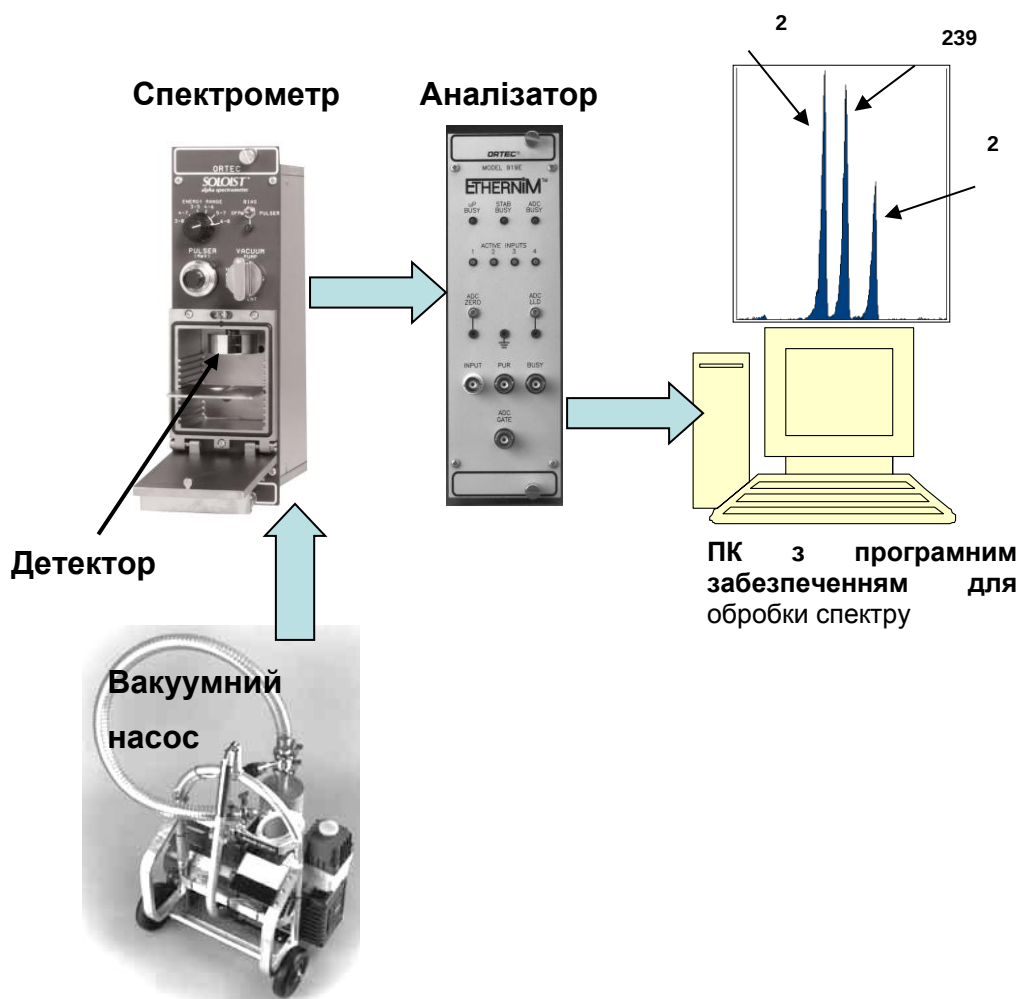


Рисунок 4.2 – Блок-схема типового альфа-спектрометра

покриття вхідного вікна. Оскільки альфа-частинки характеризуються низьким пробігом у середовищі, то вимірювання проводяться у вакуумі (біля 0.5 мм рт. ст.) який забезпечується вакуумним насосом. Перед вимірюванням проводиться калібрування спектрометра по енергії та ефективності з використанням зразкових джерел. Сучасні альфа-спектрометри мають низький фон <0.05 імп/(год·см²), що забезпечує вимірювання активності основних альфа випромінюючих радіонуклідів на рівні 1 мБк.

4.1.5.1 *Калібрування альфа-спектрометрів*

Щоб бути впевненим у правильності ідентифікації та вимірюванні активності альфа-випромінюючого нукліду, спектрометр необхідно відкалібрувати як по енергії, так і за ефективністю. Найпростішим і найефективнішим шляхом проведення названих калібрувань є використання (вимірювання) високоякісного стандартного джерела, такого, як, наприклад, змішаний альфа стандарт фірми Canberra (модель # 7400 SRC). Такі стандарти виготовляють шляхом електролітичного осадження суміші довгоживучих нуклідів (²³⁸U, ²³⁴U, ²³⁹Pu і ²⁴¹Am) на полірований диск із нержавіючої сталі. Активність кожного радіонукліда в суміші приблизно однакова і становить близько 100 розпадів за хвилину. Точність калібрування кожного стандартного джерела не гірше кількох відсотків і безпосередньо контролюється службами NIST (Національного інституту стандартизації і технології США). Вимірювання каліброваних змішаних альфа джерел дозволяє одночасно провести калібрування залежності канал-енергія і визначити ефективність детектування детектора. Для забезпечення надійної роботи дуже важливо регулярно контролювати параметри калібрування. Багато лабораторій для забезпечення якості вимірів використовують стандартні джерела для щотижневого контролю.

У випадку коли відсутні такі стандартні джерела вони можуть бути приготовлені в лабораторії з використанням сертифікованих стандартних розчинів радіонуклідів (²⁴²Pu, ²⁴³Am або інші) шляхом мікроосадження NdF₃ на фільтр або електролітичним осадженням на металевий планшет.

4.1.5.2 *Процедура вимірювання*

Вимірювання вмісту альфа-випромінюючих радіонуклідів у пробі повністю визначається якістю хімічного розділення радіонуклідів і якістю підготовленої мішені. Якщо у пробі крім вимірюваного альфа-випромінювача залишились ізотопи інших хімічних елементів то можуть виникнути проблеми з хімічне розділення. Енергія альфа-

частинок більшості ізотопів відрізняється один від одного не більше, ніж на 10-20 кеВ (табл. 4.1) Так як енергетична роздільна здатність кремнієвих детекторів, які застосовуються в альфа-спектрометрах, досить близько до цієї величини, то такі елементи повинні бути хімічно розділені перед аналізом. Хімічне виділення призначене для того, щоб виділити певні елементи зі зразка і мінімізувати вплив декількох альфа-випромінюючих нуклідів. Так як в процесі процедур хімічного виділення неминучі втрати аналіту, то для подальшого їх врахування до проби додається відома кількість певного ізотопу (ізоотної мітки). Ізотопна мітка являє собою один з ізотопів досліджуваного елемента, наприклад, для урану це ізотоп ^{232}U , для америцію – ^{243}Am , плутонію - ^{242}Pu . Так як всі ізотопи одного і того ж елемента хімічно поведуться однаково, то частка мітки, втраченої в хімічних процесах, дорівнює частці втраченого зразка (передбачається, що ізотопна мітка гомогенно змішана із пробою і знаходиться в ньому в стані хімічної рівноваги).

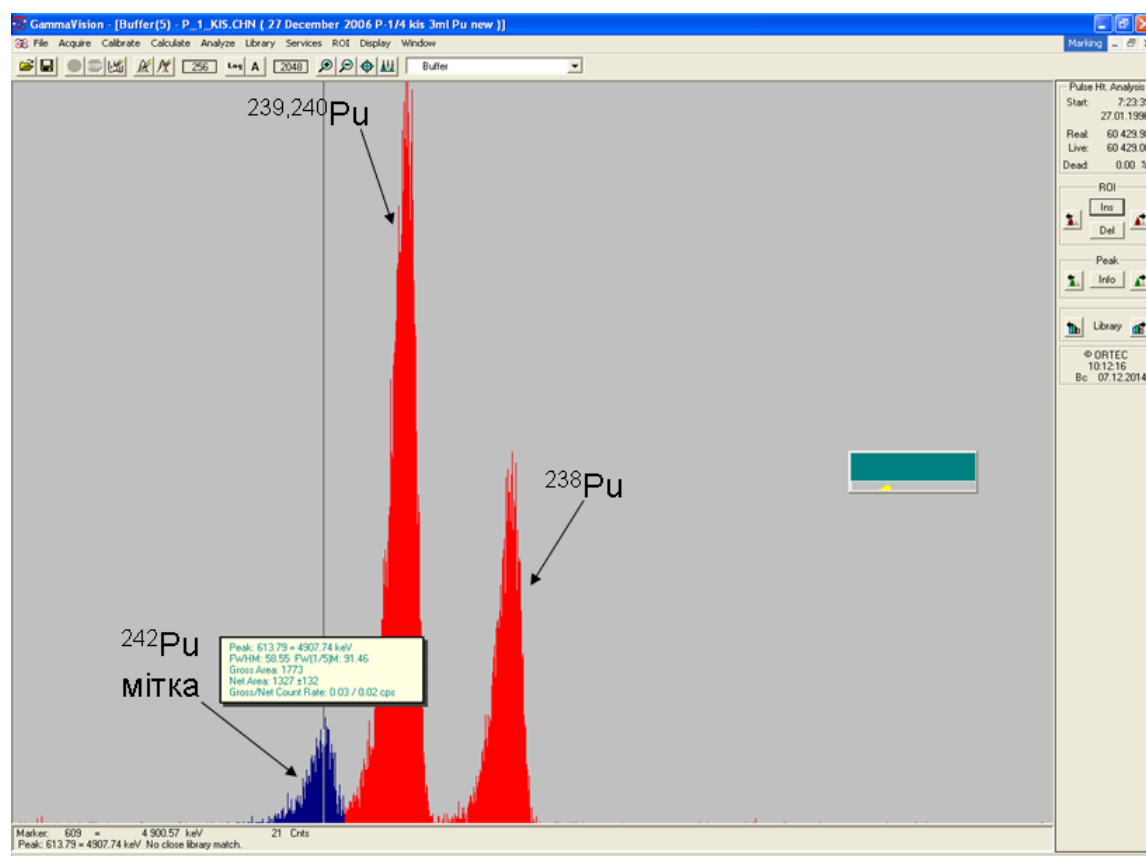


Рисунок 4.3 – Приклад альфа спектру ізотопів плутонію. Проба ґрунту, що забруднений в результаті аварії на ЧАЕС

Після виділення мішень поміщається у вакуумовану камеру, і проводиться вимір зразка протягом заздалегідь встановленого інтервалу часу. У разі низького рівня активності отримання надійних результатів часто займає досить тривалий час. Зазвичай це більше 50 000 секунд, тобто більше половини доби. Якщо врахувати, що такому тривалому накопиченню даних зазвичай передують кілька днів роботи з підготовки зразка, то стає ясно, чому винятково важливо правильно виконати всі попередні етапи аналізу. Помилки можуть звести нанівець результати великої роботи, збільшуючи тим самим собівартість аналізу зразка і порушуючи нормальний хід робіт. Після збору даних спеціальне програмне забезпечення дозволяє обробити спектр (рис.4.3) і отримати кількісні результати для визначених ізотопів. Обробка полягає або в простому поканальному інтегруванні імпульсів в області інтересів і введенні поправки на ефективність реєстрації, або включає розширену корекцію фону, поправку на параметри різноманітних хімічних процесів, обробку піків, які перекриваються і т.д.

Обробка якісного спектру не викликає ніяких труднощів оскільки ефективність реєстрації альфа-частинок не залежить від енергії. На прикладі приведенного спектру розрахуємо активність ізотопів плутонію у пробі ґрунту (рис.4.3).

Питома активність плутонію розраховується шляхом інтегрування числа відліків у відповідних піках радіонуклідів ^{242}Pu (мітка), ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ альфа-спектру проби (рис.4.3). Спектр проби має бути скоригований на фон спектрометра. Фонова мішень отримується при проведенні всіх тих же процедур, що і для проби. Питома активність радіонукліда на планшеті без врахування хімічного виходу визначається як:

$$a = \frac{C_T \cdot V_T}{m} \cdot \frac{\eta_T}{\eta_a} \cdot \left(\frac{I_a^N}{I_T^N} - q \right) \quad (4.1)$$

де I_a^N та I_T^N – швидкість відліків в області піку ізотопу, що визначається, та у області піку мітки спектру проби з компенсацією фону в цих областях, відповідно;

C_T – питома активність мітки, що внесена на початку аналізу;

V_T – об'єм розчину мітки;

η_T – вихід альфа-частинок ізотопу мітки даної енергії на один поділ;

η_a – вихід альфа-частинок аналіту даної енергії на один поділ;

q – хімічна чистота мітки;

m – маса проби.

Як видно із формули (4.1) для визначення активності проби навіть непотрібна ефективність реєстрації. Вона необхідна тільки для визначення хімічного виходу нашого аналізу. Ця величина визначається як відношення активності внесеної мітки до активності мітки у спектрі проби і визначає якість, як проведеного аналізу так і самого радіохімічного методу. Зазвичай ця величина вважається прийнятною, якщо перевищує 50%. Хімічний вихід розраховується як:

$$r_{\alpha} = \frac{(I_T - B_T)}{\varepsilon \cdot \eta_T \cdot C_T \cdot V_T} \quad (4.2)$$

де I_T – швидкість відліків в області піку мітки спектру проби;

B_T – швидкість відліків в області піку мітки фонового спектру;

C_T – питома активність мітки, що внесена на початку аналізу;

V_T – об'єм розчину мітки;

ε – ефективність реєстрації;

η_T – вихід альфа-частинок ізотопу мітки даної енергії на один поділ.

Скоригована з врахуванням хімічного виходу питома активність проби визначається як:

$$A = r_{\alpha} \cdot a \quad (4.3)$$

Головними факторами, що впливають на величину мінімально детектованої активності (МДА), є:

- рівень фону детектуючої системи;
- відсоток альфа-розпадів від загального числа розпадів,
- вихід продуктів у процесі хімічного виділення;
- розміри вимірюваного зразка;
- ефективність детектуючої системи;
- час вимірювання.

З цих факторів фахівець може контролювати головним чином рівень фону і ефективність. МДА обернено пропорційна ефективності реєстрації і прямо пропорційна кореню квадратному з фону. Видно, що утримання детектора в чистоті не менш важливо, ніж вибір ефективного детектора. Відносний вихід є характеристикою ізотопу і внаслідок цього не може контролюватися дослідником. Інші фактори можуть оптимізуватися вибором кращої методики та /або способу приготування мішені. Щоб досягти найкращого

значення МДА в найкоротший проміжок часу, вимірювальна апаратура повинна мати мінімально можливий рівень фону і максимально високу ефективність. Крім того, хімічні методи повинні забезпечувати оптимальний вихід продукту і максимальну якість мішені, не погіршуючи роздільну здатність на спектрограмі.

4.1.5.3 Оцінка невизначеності

Альфа-спектрометричний аналіз застосовується для визначення активності різних актинідів (Pu, Am, Cm, Np, Th і U) і Po в пробах навколишнього середовища, таких як біологічні проби, седименти і ґрунти. Аналіз починається з висушування проби та визначання її вологості, що і є першою стадією підготовки проб. Для видалення органічного матеріалу після висушування зразка його обзолюють. Всі можливі втрати матеріалу зразка і пов'язаних з ними невизначеностей можуть бути враховані за допомогою трасера, точно відома активність якого була додана в золу зразка на початку радіохімічної процедури. Трасер вноситься в зразок не тільки для оцінки хімічного виходу, а також для забезпечення простежуваності величини активності до національного стандарту. Нижче приведений метод оцінки сумарної невизначеності питомої активності ізотопів плутонію у пробі ґрунту на реальному прикладі.

Метод розрахунку невизначеності питомої активності альфа-випромінюючих радіонуклідів докладно описаний в IAEA-TECDOC-1401 [44].

Метод

Волога проба ґрунту висушується при 105°C до постійної ваги. Із висушеної і гомогенізованої проби відбирається зразок для аналізу (біля 10 г). Зразок обзолюється при температурі 600° С. Зола переноситься в скляний стакан і до неї додається 42 мБк мітки (^{242}Pu). Виконуються радіохімічні процедури по виділенню ізотопів плутонію. Із розчину, який містить виділений елемент, шляхом електролітичного осадження готується тонке джерело для вимірювання на альфа спектрометрі з напівпровідниковим детектором.

Зразок - сухий ґрунт.

Аналіт - ^{238}Pu .

Вимірюється масова активність ^{238}Pu в ґрунті, в Бк кг⁻¹ сухої ваги.

Розрахунок вимірюваної величини здійснюється за формулою 4.1.

Дані, які відомі до початку радіохімічного аналізу

C_T : 0.042 Бк мл⁻¹ на дату сертифікації;

$V_T : 1 \text{ мл};$

$I_a^B : 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (середня швидкість рахунку фонової проби в області піку аналіту, отримана в серії кількох аналізів);

$u I_a^B : 5.1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (стандартна невизначеність I_a^B , отримана з серії кількох аналізів)

$I_T^B : 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (середня швидкість рахунку фонової проби в області піку трасера, отримана в серії кількох аналізів);

$u I_T^B : 1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (стандартна невизначеність I_T^B , отримана з серії кількох аналізів);

$q : 8.1 \cdot 10^{-3}$: відношення чистої швидкості рахунку аналіту до чистої швидкості рахунку трасера, отримане в серії вимірювань окремо підготовлених електролітичним осадженням джерел трасера);

$u(q) : 1.3 \cdot 10^{-4}$ (стандартна невизначеність q , отримана із серії вимірювань окремо підготовлених електролітичним осадженням джерел трасера);

$\varepsilon : 0.37.$

Дані вимірювань

Вага тари: 0.11311 кг

Загальна вага зразка і тари: 0.12422 кг

Вага зразка (m): 0.01111 кг

$t_G : 2.000 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ (час вимірювання проби)

$t_B : 4.000 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ (час вимірювання фону)

$I_a^G : 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (сумарна швидкість рахунку аналіта)

$I_T^G : 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (сумарна швидкість рахунку трасера)

Ідентифікація джерел невизначеності та їх оцінка

Основні джерела невизначеності приведені на причинно-наслідковій блок-схемі нижче (рис.4.4). На основі цієї схеми проводиться оцінка вкладу кожного джерела у сумарну невизначеність вимірювання активності.

Зважування зразка

У сертифікаті калібрування лабораторних ваг приведена формула для оцінки абсолютної стандартної невизначеності зважування, яка і буде використана у подальших розрахунках:

$$u m_i = 0.00065 + 7 \cdot 10^{-6} \cdot m_i \text{ (г)}$$

Оскільки зважування проводиться двічі (з врахуванням зважування тари) то стандартна невизначеність зважування має враховуватись двічі.

$$u\ m = \sqrt{u^2\ m_t + u^2\ m_{t+s}}$$

Таким чином відносна стандартна невизначеність зважування зразка:

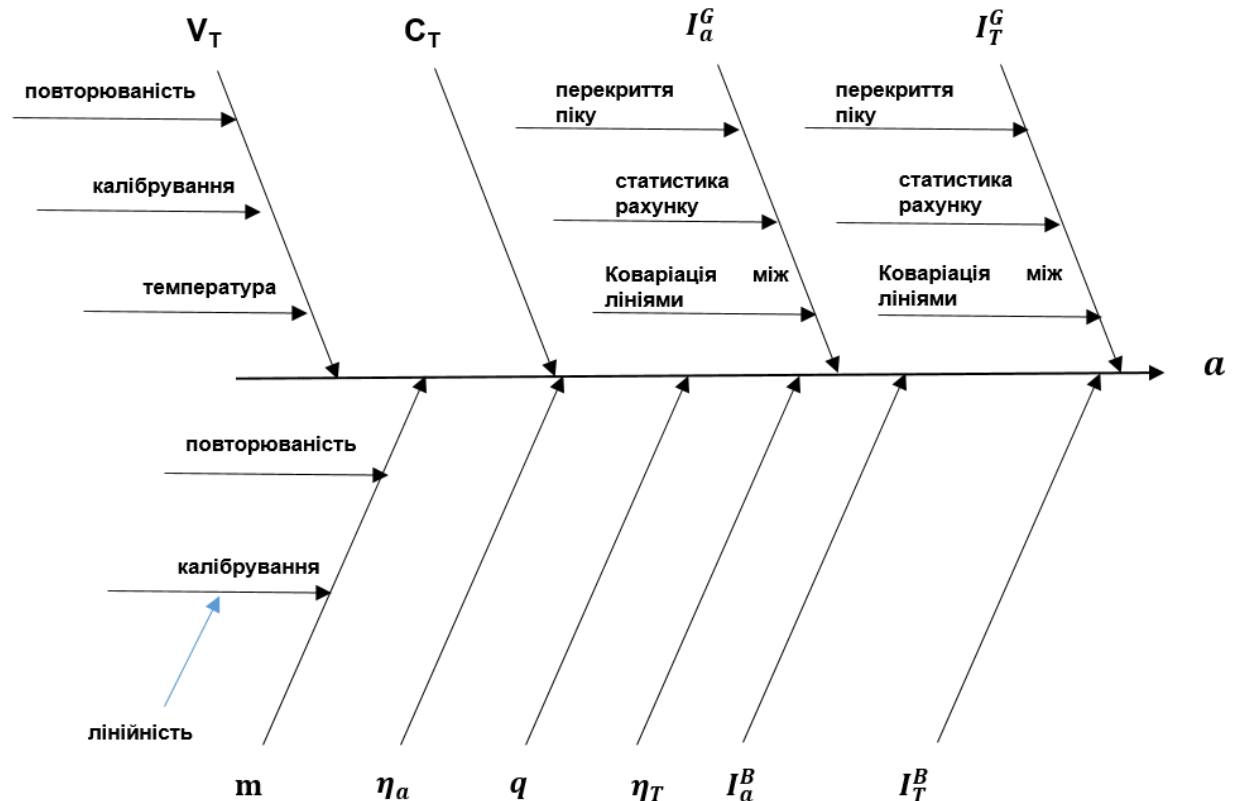
$$\frac{u\ m}{m} = 0.00002.$$


Рисунок 4.4 – Схема основних джерел невизначеності альфа-спектрометричного методу визначання активності

Активність трасера, яка вноситься в зразок

Відносна стандартна невизначеність питомої активності C_T сертифікованого розчину: $u(C_T)/C_T = 0.011$.

Компоненти невизначеності об'єму внесеного розчину трасера, який вноситься піпеткою:

- невизначеність внутрішнього об'єму піпетки (1.00 мл) за даними виробника складає 0.2%. Величина невизначеності приведена без інформації щодо розподілу.

Стандартну невизначеність оцінимо з використанням трикутного розподілу (розділимо приписані значення на $\bar{b}$), що дає 0.1%;

- проведений експеримент показав, що серія наповнень може призвести до стандартної невизначеності 0.25% (повторюваність);

- відповідно до EURACHEM Guide [12] зміна температури оточуючого середовища в межах $\pm 3^\circ\text{C}$ призведе до стандартної невизначеності об'єму $V_T \cdot 3 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4} / 1.96 \text{ ml} = V_T \cdot 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ ml}$.

Таким чином об'єднана відносна стандартна невизначеність об'єму складе:

$$\frac{u(V_T)}{V_T} = \sqrt{0.001^2 + 0.0025^2 + (3.2 \cdot 10^{-4})^2} = 0.0026$$

Визначання швидкостей рахунку

Площа піків визначається інтегруванням числа імпульсів в області інтересу (ROI). Зазвичай ширина піка складає близько 4x FWHM (повна ширина на половині висоти) і цей пік центрується асиметрично навколо очікуваної позиції (3x FWHM зліва і 1x FWHM вправо; FWHM близько 25-50 кеВ). Інтегрування проводиться програмним забезпеченням.

Стандартна невизначеність сумарної швидкості рахунку області піка аналіту (час вимірювання t_G):

$$u I_a^G = \frac{\overline{I_a^G}}{t_G}$$

Стандартна невизначеність сумарної швидкості рахунку області піка трасера (час вимірювання t_G):

$$u I_T^G = \frac{\overline{I_T^G}}{t_G}$$

Невизначеності фонових швидкостей рахунку в області піків аналіту I_a^B і трасера I_T^B рекомендується визначати як стандартні відхилення в серії n вимірювань підготовлених фонових джерел. Час вимірювання (t_b) має значно перевищувати час вимірювання проби (t_G), а області інтересів мають співпадати (калібрування по енергії).

$$I_a^B = \frac{\sum_j I_{a,j}^B}{n} \quad u I_a^B = \frac{\sqrt{\sum_j (I_{a,j}^B - I_a^B)^2}}{n-1}$$

$$I_T^B = \frac{\sum_j I_{T,j}^B}{n} \quad u I_T^B = \frac{\sqrt{\sum_j (I_{T,j}^B - I_T^B)^2}}{n-1}$$

Суми ймовірностей емісії

Невизначеність суми ймовірностей емісії ^{242}Pu за [45] $\frac{u(\eta_T)}{\eta_T} = 0.0024$

Невизначеність суми ймовірностей емісії ^{238}Pu за [45] $\frac{u(\eta_T)}{\eta_T} = 0.0064$

Вміст аналіта в розчині трасера

Досить часто у розчині трасера містяться в невеликих кількостях інші радіонукліди, включаючи і радіонуклід, активність якого визначається в ході аналізу. Ці величини приводяться в паспорті на розчин трасера і можуть бути використані при оцінці вкладу в область піка аналіта. Але ми використаємо середнє експериментальне значення відношень чистої швидкості рахунку аналіта до швидкості рахунку трасера, яке отримано в серії кількох (n) вимірювань окремих джерел трасера. Стандартна невизначеність визначається шляхом кількох вимірювань:

Розрахунок результату і об'єднаної стандартної невизначеності

Розрахунок питомої активності ^{238}Pu у ґрунті робимо за формулою (4.1):

$$a = \frac{0.042 \cdot 1 \cdot 1}{0.011111 \cdot 1} \cdot \frac{8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}}{1.2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-5}} - 8.1 \cdot 10^{-3} = 2.49 \text{ Бк кг}^{-1}$$

Розрахунок хімічного виходу ^{238}Pu робимо за формулою (4.2):

$$r_a = \frac{1.2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-5}}{0.37 \cdot 1 \cdot 0.042 \cdot 1} \cdot 100 = 77.1 \%$$

Використовуючи формулу 4.1 та вважаючи, що всі параметри, які входять в формулу є незалежними, а їх невизначеності описуються нормальним законом розподілу сумарна стандартна невизначеність питомої активності аналіту визначається виразом:

$$u_a = a \cdot \sqrt{\frac{u_{C_T}}{C_T}^2 + \frac{u_{V_T}}{V_T}^2 + \frac{u_m}{m}^2 + \frac{u_{\eta_T}}{\eta_T}^2 + \frac{u_{\eta_a}}{\eta_a}^2 + \frac{u_Y}{Y}^2} \quad (4.4)$$

$$\text{де, } Y = \frac{I_a^G - I_a^B}{I_T^G - I_T^B} - q \quad (4.5)$$

$$u(Y) = \sqrt{u^2\left(\frac{I_a^G - I_a^B}{I_T^G - I_T^B}\right) + u^2(q)} \quad (4.6)$$

$$u^2 \frac{I_a^G - I_a^B}{I_T^G - I_T^B} = \frac{I_a^G - I_a^B}{I_T^G - I_T^B}^2 \cdot \frac{u^2 I_a^G + u^2(I_a^B)}{I_a^G - I_a^B} + \frac{u^2 I_T^G + u^2(I_T^B)}{I_T^G - I_T^B} \quad (4.7)$$

Підставляючи у формули 4.4-7 значення величин, які приведені у цьому розділі вище, після обчислень отримаємо об'єднану стандартну невизначеність:

$$\frac{u(a)}{a} = 0.034 \text{ або } u(a) = 0.085 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$$

Для розширеної невизначеності: $U_a = 1.95 \cdot u(a)$. Таким чином наш результат можна подати у вигляді:

$$a = 2.49 \pm 0.17 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ сухої ваги}$$

Нижче (рис.4.5) приведений вклад квадратів стандартних невизначеностей в квадрат сумарної стандартної невизначеності величини активності ^{238}Pu . Таким чином ми можемо зробити висновок, що основними складовими невизначеності результату у нашому випадку є статистичні невизначеності числа імпульсів у піках трасера і аналіту.

Ось чому важливо, знаючи ефективність реєстрації, при вимірюванні активності радіонуклідів альфа-спектрометричним методом «вгадати» з вибором маси аліквоти проби на аналіз та додати активність трасера, яка не більше ніж у кілька разів відрізняється по активності від активності зразка. В цьому випадку ми будемо мати хорошу статистику, як для трасера так і для аналіту, а їх піки у спектрі не будуть перекриватись. Також важливим джерелом невизначеності є якість розчину трасера. Часто такий розчин містить певну кількість аналіту яка враховується при розрахунках (див. вище). Чим вище забрудненість трасера аналітом, тим більший вклад цього джерела невизначеності в сумарну невизначеність результату. Особливо для низькоактивних проб.

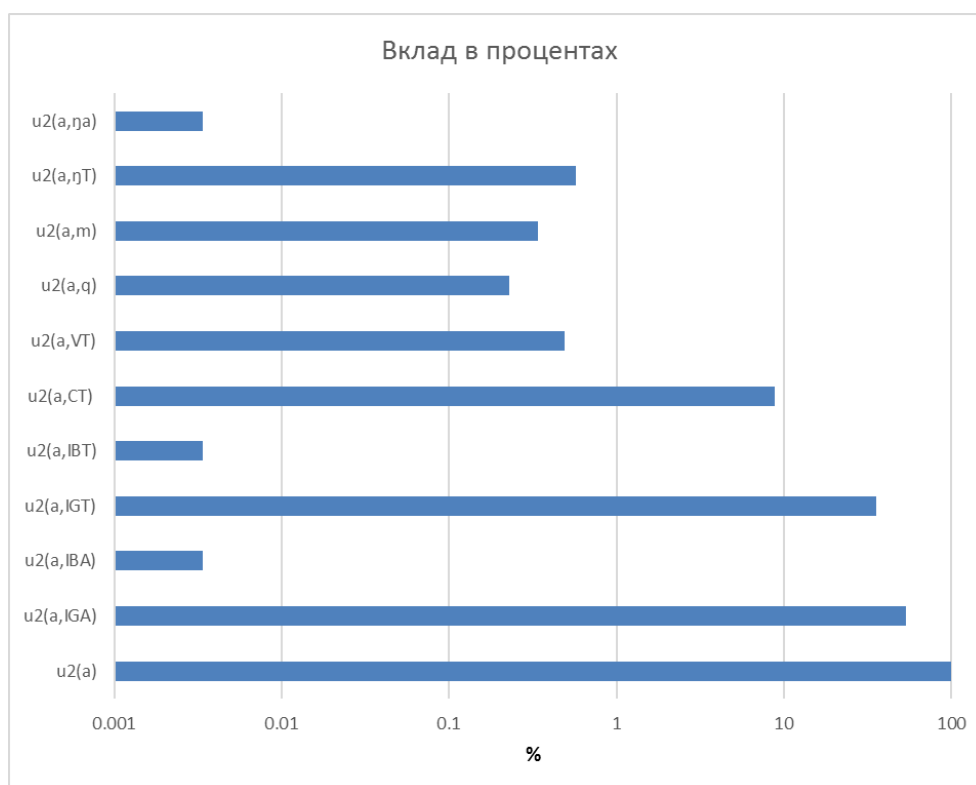


Рисунок 4.5 – Вклад квадратів стандартних невизначеностей в квадрат сумарної стандартної невизначеності величини активності ^{238}Pu

Таблиця 4.1 – Альфа-випромінюючі радіонукліди, які розташовані в порядку зростання їх енергії. Ядерні дані згідно з [14]

Енергія, MeV	Радіонуклід	$T_{1/2}$	Вихід, %	Енергія, MeV	Радіонуклід	$T_{1/2}$	Вихід, %
1.83	^{144}Nd	$2.4 \cdot 10^{15}$ p.	100	4.896	^{241}Pu	13.2 p.	0.002
2.14	^{152}Gd	$1.1 \cdot 10^{14}$ p.	100	4.899	^{229}Th	7340 p.	11
2.23	^{147}Sm	$1.05 \cdot 10^{11}$ p.	100	4.903	^{242}Pu	$3.79 \cdot 10^5$ p.	76
2.46	^{146}Sm	$7 \cdot 10^7$ p.	100	4.92	$^{210\text{m}}\text{Bi}$	$3 \cdot 10^6$ p.	36
2.5	^{174}Hf	$2 \cdot 10^{15}$ p.	100	4.95	^{227}Ac	21.6 p.	1.2
2.73	^{150}Gd	$2.1 \cdot 10^6$ p.	100	4.951	^{231}Pa	$3.25 \cdot 10^4$ p.	22
3.18	^{150}Gd	84 p.	100	4.96	$^{210\text{m}}\text{Bi}$	$3 \cdot 10^6$ p.	58
3.18	^{190}Pt	$6 \cdot 10^{11}$ p.	100	4.697	^{229}Th	7340 p.	6
3.95	^{232}Th	$1.41 \cdot 10^{10}$ p.	23	5.013	^{231}Pa	$3.25 \cdot 10^4$ p.	24
4.011	^{232}Th	$1.41 \cdot 10^{10}$ p.	77	5.028	^{231}Pa	$3.25 \cdot 10^4$ p.	23
4.15	^{238}U	$4.51 \cdot 10^9$ p.	23	5.054	^{229}Th	7340 p.	7
4.2	^{238}U	$4.51 \cdot 10^9$ p.	77	5.058	^{231}Pa	$3.25 \cdot 10^4$ p.	11
4.366	^{235}U	$7.1 \cdot 10^8$ p.	18	5.105	^{239}Pu	24400 p.	12
4.396	^{235}U	$7.1 \cdot 10^8$ p.	57	5.123	^{240}Pu	6580 p.	24
4.415	^{235}U	$7.1 \cdot 10^8$ p.	4	5.143	^{239}Pu	24400 p.	15
4.44	^{236}U	$2.39 \cdot 10^7$ p.	26	5.156	^{239}Pu	24400 p.	73
4.493	^{236}U	$2.39 \cdot 10^7$ p.	74	5.168	^{240}Pu	6580 p.	76
4.556	^{235}U	$7.1 \cdot 10^8$ p.	4	5.234	^{243}Am	$7.95 \cdot 10^5$ p.	11
4.57	$^{210\text{m}}\text{Bi}$	$3 \cdot 10^6$ p.	6	5.267	^{232}U	72 p.	32
4.597	^{235}U	$7.1 \cdot 10^8$ p.	5	5.276	^{243}Am	$7.95 \cdot 10^5$ p.	88
4.599	^{226}Ra	1602 p.	6	5.305	^{210}Po	138.4 діб	100
4.617	^{230}Th	$8.0 \cdot 10^4$ p.	24	5.306	^{245}Cm	$9.3 \cdot 10^3$ p.	7
4.684	^{230}Th	$8.0 \cdot 10^4$ p.	76	5.324	^{232}U	72 p.	68
4.722	^{234}U	$2.47 \cdot 10^5$ p.	28	5.342	^{246}Cm	$5.5 \cdot 10^3$ p.	19
4.733	^{231}Pa	$3.25 \cdot 10^4$ p.	11	5.344	^{228}Th	1.910 p.	28
4.765	^{237}Np	$2.14 \cdot 10^6$ p.	17	5.362	^{245}Cm	$9.3 \cdot 10^3$ p.	80
4.77	^{237}Np	$2.14 \cdot 10^6$ p.	19	5.386	^{246}Cm	$5.5 \cdot 10^3$ p.	81
4.773	^{234}U	$2.47 \cdot 10^5$ p.	72	5.42	^{249}Bk	314 діб	0.0015
4.778	^{233}U	$1.62 \cdot 10^5$ p.	15	5.427	^{228}Th	1.910 p.	71
4.782	^{226}Ra	1602 p.	95	5.443	^{241}Am	458 p.	13
4.787	^{237}Np	$2.14 \cdot 10^6$ p.	51	5.447	^{224}Ra	3.64 доби	6
4.811	^{229}Th	7340 p.	11	5.448	^{214}Bi	19.7 хвилин	0.012
4.821	^{233}U	$1.62 \cdot 10^5$ p.	83	5.456	^{238}Pu	86 p.	28
4.842	^{229}Th	7340 p.	58	5.486	^{241}Am	458 p.	86
4.863	^{242}Pu	$3.79 \cdot 10^5$ p.	24	5.49	^{222}Rn	3.823 доби	100

продовження таблиці 3.1

Енергія, MeV	Радіонуклід	T _{1/2}	Вихід, %	Енергія, MeV	Радіонуклід	T _{1/2}	Вихід, %
5.499	²³⁸ Pu	86 р.	72	6.051	²¹² Bi	60.6 хвилин	25
5.512	²¹⁴ Bi	19.7 хвилин	0.008	6.061	²⁴³ Cm	32 р.	6
5.52	²⁴⁷ Bk	1.4 103 р.	58	6.071	²⁴² Cm	163 доби	26
5.537	²²³ Ra	11.43 доби	9	6.076	²⁵² Cf	2.65 р.	15
5.605	²²³ Ra	11.43 доби	26	6.09	²¹² Bi	60.6 хвилин	10
5.666	²⁵¹ Cf	800 р.	55	6.115	²⁴² Cm	163 доби	74
5.68	²⁴⁷ Bk	1.4 103 р.	37	6.119	²⁵² Cf	2.65 р.	84
5.684	²²⁴ Ra	3.64 доби	94	6.126	²²¹ Fr	4.8 хвилин	15
5.707	²²⁷ Th	18.2 доби	8	6.22	²²⁶ Th	30.9 хвилин	19
5.714	²²³ Ra	11.43 доби	54	6.278	²¹¹ Bi	2.15 хвилин	16
5.73	²²⁵ Ac	10 діб	10	6.28	²¹⁹ At	0.9 хвилин	97
5.742	²⁴³ Cm	32 р.	12	6.287	²²⁰ Tn	55 секунд	100
5.745	²²³ Ra	11.43 доби	9	6.34	²²⁶ Th	30.9 хвилин	79
5.755	²²⁷ Th	18.2 доби	20	6.34	²²¹ Fr	4.8 хвилин	82
5.763	²⁴⁴ Cm	17.6 р.	23	6.424	²¹⁹ Rn	4.0 секунди	8
5.786	²⁴³ Cm	32 р.	73	6.437	²²² Ra	276 діб	93
5.79	²²⁵ Ac	10 діб	28	6.551	²¹⁹ Rn	4.0 секунди	11
5.806	²⁴⁴ Cm	17.6 р.	77	6.56	²²² Ra	38 секунд	96
5.812	²⁴⁹ Cf	360 р.	84	6.622	²¹¹ Bi	2.15 хвилин	84
5.816	²³⁰ U	20.8 діб	32	6.64	²⁵³ Es	20.47 діб	90
5.83	²²⁵ Ac	10 діб	54	6.65	²¹⁸ At	2 секунди	6
5.846	²⁵¹ Cf	800 р.	45	6.7	²¹⁸ At	2 секунди	94
5.868	²¹¹ At	7.21 годин	41	6.777	²¹⁶ Po	0.15 секунд	100
5.87	²¹³ Bi	47 хвилин	2	6.818	²¹⁹ Rn	4.0 секунди	81
5.887	²³⁰ U	20.8 діб	68	7.027	²⁵⁵ Fm	20.1 годин	93
5.976	²²⁷ Th	18.2 доби	23	7.158	²⁵⁴ Fm	3.24 години	14
5.987	²⁵⁰ Cf	13 р.	17	7.2	²⁵⁴ Fm	3.24 години	85
5.994	²⁴³ Cm	32 р.	6	7.28	^{211m} PO	25 секунд	91
6.002	²¹⁸ Po	3.05 хвилин	100	7.448	²¹¹ Po	0.5 секунди	99
6.031	²⁵⁰ Cf	13 р.	83	8.88	^{211m} PO	25 секунд	7
6.037	²²⁷ Th	18.2 доби	24	11.65	^{212m} Po	45 секунд	97

4.2 Сучасні методи визначання альфа-випромінюючих радіонуклідів в пробах навколишнього середовища

4.2.1 Експрес метод визначання урану, плутонію і америцію у воді з використанням екстракційної хроматографії

Торій, плутоній і уран розділяються з використанням смол Eichrom. Для концентрування та видалення актиноїдів з проб води використовується осадження фосфатів. Даний метод є швидким і відтворюваним методом вимірювання активності актиноїдів у водних пробах, більш економічним і ефективним в порівнянні з методами, заснованими на іонному обміні, рідинній екстракції і співосажденні. Цей розроблений на основі [46] і складається з наступних процедур:

1. Підготовка проби:

- 1.1 При необхідності відфільтрувати пробу через 0.45 мкм фільтр.
- 1.2 Якщо обсяг аналізованої проби більше 1 л, випарити пробу приблизно до 1 л.
- 1.3 Відібрати аліквоту відфільтрованої проби об'ємом від 500 до 1000 мл в стакан відповідного розміру.
- 1.4. Підкислити пробу до $\text{pH} = 2$ концентрованою HNO_3 (0.6 мл на 1 л проби).
- 1.5. Додати відповідні трасери.
- 1.6. Додати в кожен склянку 0.5 мл 1.25 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Накрити кожен склянку годинниковим склом і нагріти майже до температури кипіння.
- 1.7. Додати 2-3 краплі фенолфталеїну і 200 мкл розчину 3.2М $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.
- 1.8. За допомогою сифона додати концентрований NH_4OH в кількості, достатній для досягнення точки переходу фенолфталеїну і утворення осаду $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. NH_4OH слід додавати дуже повільно, перемішуючи розчин скляною паличкою. Нагрівати пробу протягом ще 20-30 хвилин.
- 1.9. Дати осаду відстоятися, поки не вийде декантувати розчин (від 30 хв до 2 год). Декантувати верхню частину розчину і злити його у відходи.
- 1.10. Промити осад кількістю води приблизно вдвічі більшим, ніж обсяг осаду. Добре перемішати за допомогою вихровий мішалки. Відцентрифугувати протягом 5 - 10 хвилин. Злити розчин у відходи.
- 1.11. Розчинити осад приблизно в 5 мл концентрованої азотної кислоти. Перелити розчин в 100-мл стакан. Промити пробірку для центрифуги 2-3 мл концентрованої азотної кислоти і додати промивний розчин в стакан. Упарити розчин досуха і перейти до п. 2

2. Виділення актиноїдів на смолах Eichrom:

2.1. Розчинення осаду фосфату кальцію або випарованої проби води:

2.1.1. Розчинити осад у 10 мл 3.0 М HNO_3 -1.0М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Якщо обсяг осаду великий, може знадобитися додатково 5 мл розчину.

2.1.2. Додати 2.0 мл 0.6 М сульфамату заліза в кожен склянку. Перемішати струшуванням.

2.1.3. Додати в кожен пробу 1 краплю індикаторного розчину 1 М тіоціанату амонію і перемішати

Увага: Колір розчину стане темно-червоним через присутність заліза у вигляді Fe (III).

2.1.4. Додати в кожен пробу 1 мл 1М аскорбінової кислоти. Перемішати струшуванням. Почекаати 2-3 хвилини.

Увага: Червоний колір повинен зникнути, що свідчить про повне відновлення Fe (III) до Fe (II). Якщо червоний колір залишився, слід додавати аскорбінову кислоту по краплях і перемішувати, поки червоний колір не зникне.

Увага: Якщо в розчині присутні тверді частинки, необхідно відцентрифугувувати пробу.

2.2. Відділення U від Pu, Am за допомогою смоли UTEVA

2.2.1. Помістити колонку зі смолою UTEVA в штатив для колонок.

2.2.2. Помістити під колонками збірники для відходів, видалити заглушки з нижніх частин колонок і дати розчину стекти. Приєднати резервуар до кожної колонки.

2.2.3. Додати 5 мл 3М HNO_3 в кожен колонку для підготовки смоли і дати розчину стекти.

2.2.4. Поставити під кожною колонкою чистий підписаний стакан.

2.2.5. Перенести кожен розчинену пробу з п. 2.1.4 у відповідну колонку зі смолою UTEVA безпосередньо або за допомогою піпетки і дати розчину стекти. Елюат зберегти.

2.2.6. Помістити під кожною колонкою новий набір склянок / пробірок. Промити кожен склянку 5 мл 3 М HNO_3 , залити промивної розчин у відповідну колонку зі смолою UTEVA і зібрати елюат.

2.2.7. Додати в кожен колонку 5 мл 3 М HNO_3 і зібрати елюат в стакан з п. 2.2.6.

2.2.8. Залишити розчини, зібрані в п. 2.2.5, 2.2.6 і 2.2.7 для виділення Am і Pu.

Увага! Якщо проба містить значну активність ^{210}Po , буде потрібна додаткова промивка 3М HNO_3 для видалення Po-210. Додати 30 мл 3 М HNO_3 в кожен колонку UTEVA порціями по 10 мл. Продовжити з п. 2.2.9.

2.2.9. Залити 5 мл 9М HCl в кожен колонку і дати розчину стекти. Промивний розчин злити у відходи.

Увага: Ця промивка дозволяє перевести смолу в хлоридну форму. При цьому може бути видалена частина Nr .

2.2.10. Залити 20 мл розчином 5М HCl-0,05М щавлевої кислоти в кожну колонку і дати розчину стекти. Промивний розчин злити у відходи.

Увага: При цій промивці з колонки вимиваються плутоній, нептуній і торій. Розчини 9 М HCl і 5 М HCl- 0.05 М щавлевої кислоти також вимивають залишки заліза, яке в подальшому може перешкодити електролітичному осадженню.

2.2.11. Поставити під кожною колонкою чистий підписаний стакан.

2.2.12. Залити 15 мл 1М HCl в кожну колонку для повторної екстракції урану. Дати розчину стекти.

2.2.13. Випарити розчин насухо для подальшого осадження електролізом.

2.3. Виділення Pu , Am на смолі TRU:

2.3.1. Для кожної розчиненої проби, помістити колонку зі смолою TRU в штатив для колонок.

2.3.2. Видалити заглушки з нижніх частин колонок і дати розчину стекти.

2.3.3. Додати 5 мл 2 М HNO_3 в кожну колонку для підготовки смоли і дати розчину стекти (перед завантаженням проби).

2.3.4. Перенести розчин з п. 2.2.5 у відповідну колонку зі смолою TRU. Дати розчину протекти через колонку.

2.3.5. Перенести розчин з п. 2.2.6 і 2.2.7 у відповідну колонку зі смолою TRU. Дати розчинам протекти через колонку.

2.3.6. Додати 5 мл 2 М HNO_3 в кожну склянку з-під проби і перенести цей промивний розчин у відповідну колонку за допомогою піпетки.

2.3.7. Дати промивним розчинам протекти через кожну колонку.

2.3.8. Залити 5 мл розчину 2 М HNO_3 - 0.1 М $NaNO_2$ безпосередньо в кожну колонку, омиваючи цим розчином резервуар для колонки.

Увага: Нітрит натрію потрібний для окислення Pu^{+3} до Pu^{+4} і покращення розділення Pu / Am .

2.3.9. Дати промивним розчинам протекти через кожну колонку.

2.3.10. Додати в кожну колонку 5 мл 0.5 М HNO_3 і дати розчину стекти.

Увага: 0.5 М HNO_3 потрібно для зниження концентрації нітратів перед переведенням смоли в хлоридну форму.

- 2.3.11. Злити вихідний і промивні розчини у відходи.
- 2.3.12. Поставити під кожною колонкою чистий підписаний стакан.
- 2.3.13. Додати в кожну колонку 3 мл 9 М HCl для конверсії смоли в хлоридну форму. Зібрати елюат.
- 2.3.14. Додати 20 мл 4 М HCl для екстракції америцію. Зібрати елюат в той же стакан.
- 2.3.15. Упарити Елюат з п. 2.3.13 і 2.3.14 майже насухо. **НЕ ПРОЖАРЮВАТИ СУХИЙ ЗАЛИШОК.**
- 2.3.16. Промити колонки 25 мл 4 М HCl - 0.1 М HF. Злити елюат у відходи.
- Увага: Розчин 4 М HCl - 0.1 М HF використовується для селективного видалення залишків Th, який може бути присутнім на смолі TRU, при цьому Pu залишається в колонці.*
- 2.3.17. Поставити під кожною колонкою чистий підписаний стакан.
- 2.3.18. Додати в кожну колонку 10 мл 0.1 М $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ для реекстракції плутонію.
- 2.3.19. Випарити розчин насухо для подальшого осадження електролізом.

3 Підготовка джерела для альфа-спектрометрії електролітичним осадженням:

- 3.1. Підписати нікелевий диск для осадження (розмір диску визначається типом установки для осадження). Протерти серветкою з ацетоном.
- 3.2. Вставити диск в електролітичну комірчину в якості катода і кілька разів промити водою. Насухо витерти зібрану комірчину зовні, додати води в осередок і залишити її на деякий нетривалий час для перевірки на герметичність.
- 3.3. Додати 2.5 мл 5% мас. NaHSO_4 , 2 мл води і 5 мл 15% мас. Na_2SO_4 до кожного упареного розчину і нагріти на електроплитці.
- 3.4. Перенести кожен розчин електроліту з п. 3.3. в комірчину і промити стакан три рази по 1 мл води.
- 3.5. Додати 1 мл розчину оксалату амонію для електролізу в кожну клітинку.
- 3.6. Вставити платиновий анод в розчин і підключити електроди до джерела живлення. Включити живлення, виставити струм на 0.5 А і проводити електроліз протягом 5 хвилин.
- 3.7. Виставити струм на 0.75А і проводити електроліз протягом 90 хвилин.
- 3.8. Додати 2 мл 25% мас. КОН по краплях до зупинки реакції, продовжувати електроліз протягом 1 хвилини після додавання КОН.
- 3.9. Вимкнути живлення, витягти електроди і злити електроліт у відходи.
- 3.10. Тричі промити кожну комірчину 2 мл розчину 5% мас. NH_4OH .

- 3.11. Зняти кожен диск і промити малим об'ємом 5% мас. NH_4OH , потім етанолом, потім ацетоном.
- 3.12. Висушити кожен на електроплитці протягом 5 хвилин при температурі приблизно 200°C і дати охолонути.
- 3.13 Зберігати диски в закритій чашці Петрі.
- 3.14 Провести вимірювання дисків на альфа-спектрометрі.

4.2.2 Радіохімічне визначання плутонію в ґрунті з використанням іонообмінної хроматографії

Тестовий зразок вагою до 100 г обзолюється в муфельній печі при температурі 600°C на протязі 12 годин. Проба переноситься в стакан, додається 8М азотна кислота із розрахунку 10 мл на 1 г ґрунту. Мокре озолення проби проводиться на плитці на протязі 2 годин з постійним перемішуванням суспензії механічним перемішувачем і додаванням перекису водню для руйнування органіки. Після цього проба відфільтровується з використанням паперового фільтру. Твердий залишок відкидається, фільтрат використовується для подальших процедур.

Мітку (^{242}Pu) додають у пробу перед кислотним озоленням. Як правило, суспензія залишається на добу для досягнення ізотопної рівноваги. Осадження гідроокисів використовується для попереднього концентрування радіонуклідів. Для осадження гідроокисів перед внесенням аміаку в пробу додають носій Fe^{3+} та перекис водню. Перекис водню необхідний для переведення іонів заліза та марганцю у вищі ступені окислення. Разом із $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та $\text{Mn}(\text{OH})_4$ будуть співосаджуватись ^{90}Y , ^{210}Pb , ізотопи урану, торію, плутонію та америцію. Механізм осадження більшості сполук представляє собою заміщення або захват певних іонів.

Найбільш популярним та ефективним методом хімічного розділення та виділення радіонуклідів після їх концентрування є динамічні іонообмінні методи. При пропусканні підкисленого водного розчину зразка через колонку, іони що виділяються, осаджуються на смолі, в той час як інші іони залишаються в розчині і проходять через колонку. Після цього, радіонуклід, який аналізується, вимивається з колонки кислотою іншої концентрації. Зараз існує досить багато різних смол, які призначені для виділення конкретного нукліда. В кожному випадку застосовується своя методика застосування смоли.

Для прикладу приведемо один із методів виділення ізоотопів плутонію (рис.4.5), який застосовується в УкрНДІСГР НУБіП України. Осад гідроокисів високо валентних

металів, отриманих за приведеним вище методом, розчиняють в 8М HNO_3 з додаванням 1 мл $\text{H}_2\text{O}_2(\text{к})$. Розчин нагрівають до кипіння. Після охолодження розчини пропускаються через іонообмінні колонки з аніонообмінною смолою ВП-1АП. Надалі аніоніт спочатку

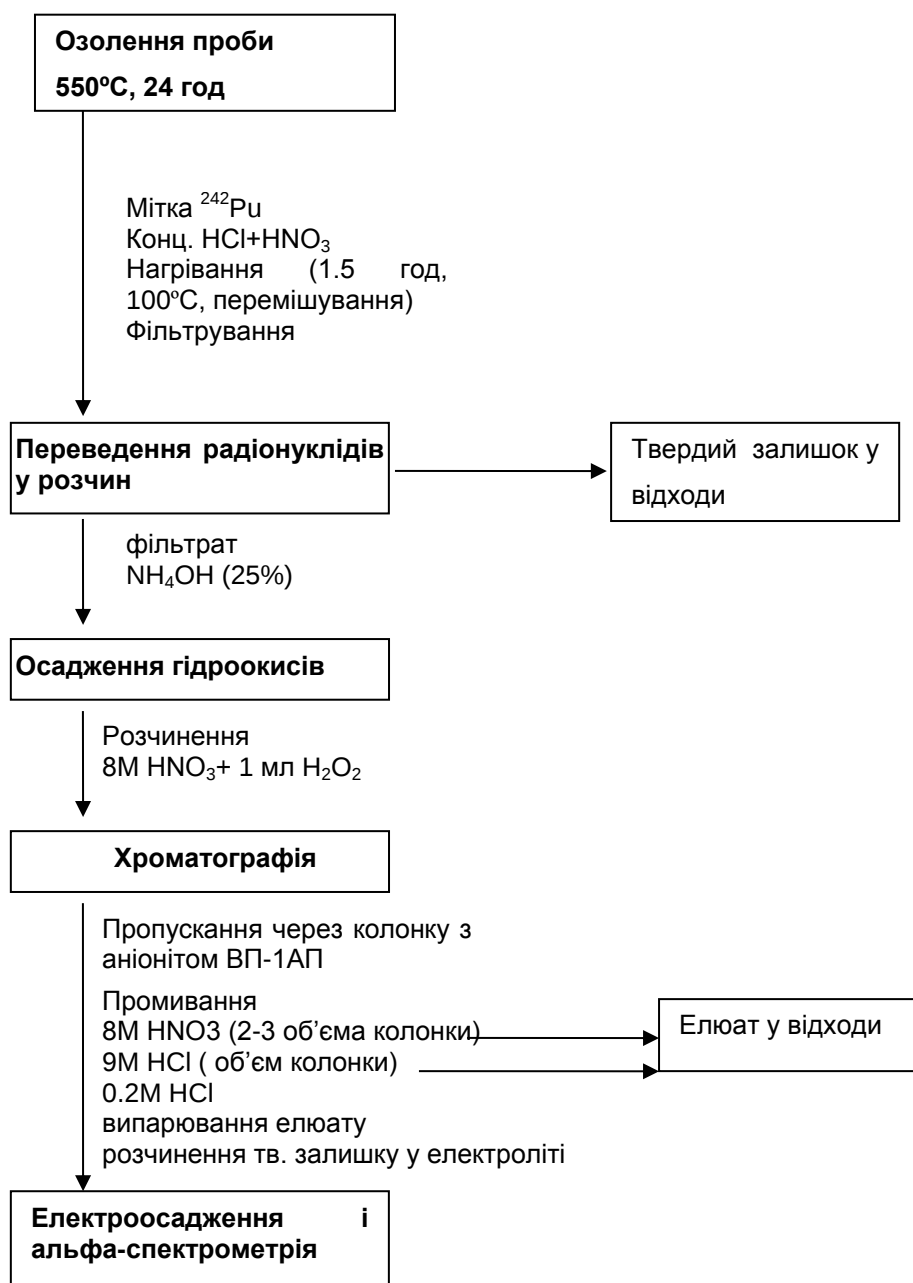


Рисунок 4.6 – Схематичне представлення аналітичних процедур по визначенню плутонію у ґрунті

промивається кількома колонковими об'ємами 7.5-8.0М HNO_3 , а потім одним колонковим об'ємом 9М HCl . Промивання проводиться для очищення плутонію, адсорбованого аніонітом, від заліза та сторонніх альфа-випромінюючих радіонуклідів (U, Th, Am).

Нукліди плутонію змиваються із смоли 0.2М HCl, розчин випарюють до сухого стану і залишок розчиняється в електроліті. Розчин електроліту переноситься в електролітичну комірку, де відбувається осадження нуклідів плутонію на металеву мішень. Отриманий мішень висушується на електричній плитці. Після чого проводяться вимірювання отриманого джерела на альфа-спектрометрі.

5. МЕТОДИ ВИЗНАЧАННЯ ВМІСТУ ПРИРОДНИХ РАДІОНУКЛІДІВ В СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКІЙ ПРОДУКЦІЇ ТА НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Наш світ радіоактивним був таким з початку утворення. Природні радіонукліди є в повітрі, воді і ґрунті. Вони є навіть в нашому тілі. Кожен день, вони надходять в наш організм з продуктами харчування, водою і повітрям, яке ми вдихаємо. Немає такого матеріалу в навколишньому середовищі, який би не містив радіонуклідів. Перед тим, як проводити вимірювання природних радіонуклідів в якомусь елементі оточуючого середовища або продукті харчування, необхідно оцінити порядок величини їх радіонуклідної концентрації. Це необхідно для вибору методу визначання. Необхідно, щоб він працював в необхідному діапазоні. Для цього, нижче наведені дані про вмісту основних природних радіонуклідів в оточуючому середовищі.

Найбільш важливим з точки зору радіаційного захисту є дочірні радіонукліди сімейств природних радіонуклідів ^{238}U і ^{232}Th (табл. 5.1). Найбільш розповсюдженим з довгоживучих радіонуклідів в навколишньому середовищі є ^{40}K .

Радій, який був відкритий в 1898 Марією і Клодом Кюрі, є лужноземельним металом з атомним номером 88. Він має більш ніж 20 ізоотопів і всі вони радіоактивні. Два ізотопи радію, ^{226}Ra і ^{228}Ra дуже важливими з точки зору радіаційного захисту через їх відносно довгий період напіврозпаду, розповсюдження в природі, і високі дозові коефіцієнти. Ці ізотопи зустрічаються в природі і є членами двох радіоактивних рядів, які представлені на рис.3.1 і рис.3.2 : ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5.75$ року) є членом ряду торію з родоначальником ряду ^{232}Th і ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1600$ років) належить до ряду урану, з родоначальником ^{238}U . Ізотоп радію ^{226}Ra розпадається з випроміненням альфа-частинок, у той час як ^{228}Ra є чистим бета-випромінювачем.

Ізотопи радію, які є побічним продуктом видобутку урану та інших процесів експлуатації природних ресурсів, широко застосовувались і продовжують застосовуватись у медицині, промисловості. З точки зору опромінення людини, ізотопи радію є важливими, оскільки при надходженні в організм вони можуть бути легко включені в кісткову тканину (за хімічними властивостями вони є аналогом кальцію). Крім того вони розпадаються в короткоживучі радіонукліди з високою питомою активністю. Споживання їжі і води, які містять радій, може призвести до накопичення цих нуклідів і збільшення дози опромінення. Національні та міжнародні регулюючі органи регулюють рівні вмісту радію в більшості галузей промисловості і споживчих товарів. Управління з охорони

навколишнього середовища США (EPA) випустила національні правила для питної води, які обмежують концентрацію різних забруднюючих речовин. У цих правилах встановлені максимальні рівні забруднення в 185 мБк л^{-1} для суми ^{226}Ra і ^{228}Ra та 555 мБк л^{-1} для ^{224}Ra [47]. Директива Європейської комісії по питній воді дає орієнтовну ефективну дозу 0.1 мЗв рік^{-1} від надходження радіоактивних речовин з питною водою, але не визначає максимальні концентрації активності для окремих радіонуклідів [48].

Реалізація цієї Директиви є обов'язковою для всіх країнах ЄС. Наприклад, у Німеччині, регулювання обмежує концентрацію активності ^{226}Ra і ^{228}Ra у мінеральних і ґрунтових вода і питній воді, яка призначена для приготування дитячого харчування рівнями 125 мБк л^{-1} і 20 мБк л^{-1} , відповідно [49].

У географічних регіонах з природно підвищеними концентраціями радіонуклідів у навколишньому середовищі, ризик їх надходження до організму людини може бути вище в результаті споживання продуктів харчування, які можуть включати декілька радіонуклідів [50]. Ізотопів радію часто присутні в промислових відходах.

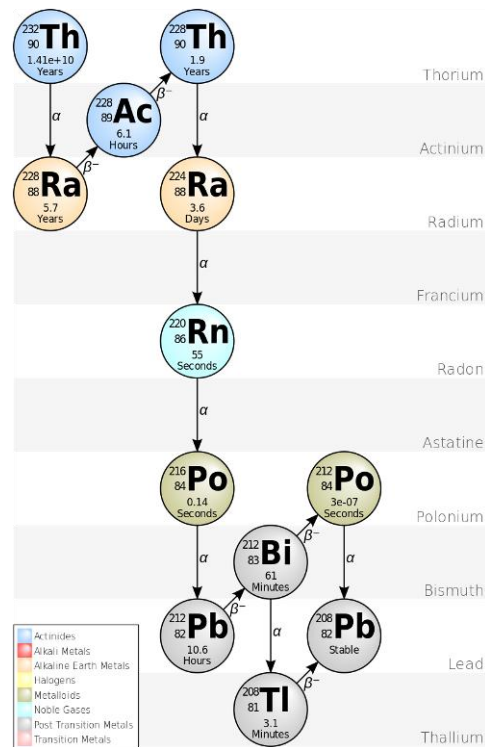


Рисунок 5.1 – Природний радіоактивний ряд торію

За виключенням уранових копалин і ядерно-паливного циклу наступні виробництва пов'язані з перерозподілом в навколишньому середовищі природних радіонуклідів:

- Виробництво і використання кам'яного вугілля;

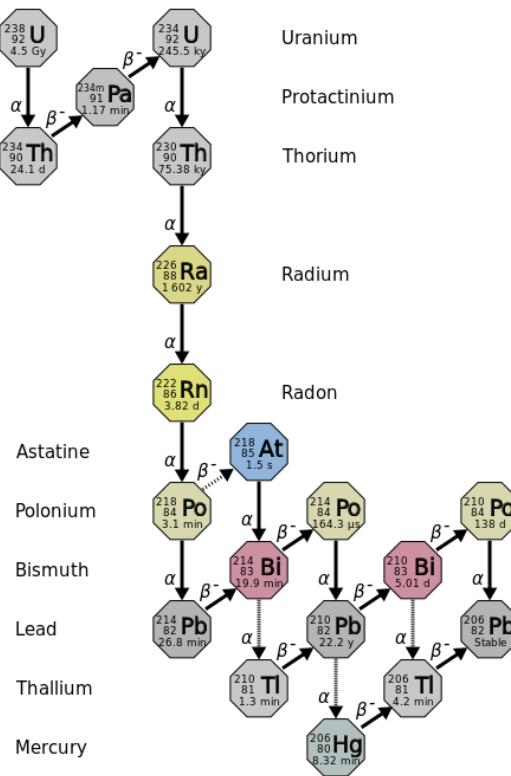


Рисунок 5.2 – Природний радіоактивний ряд урану

- Нафтодобувна промисловість (виробництво);
- Видобування і збагачення руди для виробництва металів;
- Видобуток і переробка мінеральних пісків;
- Виробництво добрив (фосфатів);
- Будівництво

У більшості цих процесів ізомери радію концентруються у відходах або побічних продуктах. Наприклад при виробництві фосфорної кислоти утворюється фосфогіпс. Комерційне використання даного гіпсу може бути обмежене через підвищену концентрацію радіонуклідів, у тому числі ^{226}Ra . Різні фосфорні добрива також можуть містити ^{226}Ra , у кількостях, які можуть призвести до забруднення сільськогосподарських угідь, на яких вони використовуються [51].

Диспропорції між материнськими та дочірніми радіонуклідами у вулканічних і осадових породах можуть дати уявлення про вік, вид і тривалість геохімічних процесів,

розчинення і осадження (наприклад, порівняння активності ^{226}Ra з активністю його материнського нукліду ^{230}Th . Прямі вимірювання концентрації ^{226}Ra та ^{210}Pb у водах океанів може дати інформацію про перемішування глибинних шарів води.

Таблиця 5.1 – Характеристики основних радіологічно важливих радіонуклідів

Нуклід	Символ	Період напіврозпаду, років	Розповсюдженість в навколишньому середовищі
Уран-235	^{235}U	7.04×10^8	0.72% природного урану
Уран-238	^{238}U	4.47×10^9	99.2745% природного урану;
Торій 232	^{232}Th	1.41×10^{10}	від 1.6 до 20 ppm в основних гірських породах з середнім 10.7 ppm
Радій 226	^{226}Ra	1.60×10^3	16 Бк/кг у вапняках і 48 Бк/кг у вулканічних породах
Радон 222	^{222}Rn	3.82 дні	Благородний газ; середньорічна концентрація в повітрі варіює в широких межах від 1 до сотень Бк/кг

5.1 Природні радіонукліди в продуктах харчування

Середні значення вмісту природних радіонуклідів у тілі людини приведені нижче (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 - Середній вміст радіонуклідів у тілі дорослої людини вагою 70 кг [52]

Нукліди	Загальна маса	Загальна активність, Бк	Добове надходження
Уран	90 мкг	1.1	1.9 мкг
Торій	30 мкг	0.11	3 мкг
Калій-40	17 мг	4400	0.39 мг
Радій	31 пг	1.1	2.3 пг
Карбон- 14	22 нг	3700	1.8 нг
Тритій	0.06 пг	23	0.003 пг
Полоній	0.2 пг	37	~0.6 фг

В основному, середні концентрації природних радіонуклідів у продуктах харчування знаходяться в діапазоні від 40 до 600 Бк/кг. Наприклад, типова радіонуклідна концентрація ^{40}K у молоці складає 50 Бк/кг, у порошковому молоці - 420 Бк/кг, у картоплі - 165 Бк/кг і у яловичині - 125 Бк/кг. Вміст в продуктах харчування ізотопів торію та радію значно нижчий. За даними досліджень питома активність ^{226}Ra в продуктах харчування знаходилась в діапазоні від 0.01 до 1.16 Бк/кг, а ^{228}Th – від 0.02 до 1.26 Бк/кг.

Якщо не враховувати альфа-випромінювачі то доза від внутрішнього опромінення природними радіонуклідами, які надходять з продуктами харчування, як правило, в основному варіює в межах 0.24-0.6 мЗв/рік. Основний внесок у дозу

дає калій. Кількість калію в організмі практично не змінюється. У кістковому мозку (часто вважається однією з найбільш радіаційно чутливих частин людського тіла) концентрація ^{40}K становить близько 130 Бк/кг. Інші природні бета-випромінювачі: ^{87}Rb , ^{14}C , тритій, ^{22}Na .

Продукти харчування, вода і повітря, як правило, містять також невеликі кількості альфа-випромінювачів рядів урану, торію та актинію. Деякі з них є інертними радіоактивними газами (^{222}Rn , і в меншій мірі ^{220}Rn і ^{219}Rn) і можуть дифундувати з ґрунту в повітря і воду. Продукти розпаду радону з повітря можуть осідати на рослинність забруднюючи її. Радіоактивні гази надходять в організм людини з повітрям при диханні. Їх концентрація в повітрі залежить від ґрунтоутворюючих порід. В помірних широтах його рівноважна концентрація у повітрі складає біля 2 Бк на м^3 . Серед продуктів розпаду радону є відносно довгоживучі радіонукліди ^{210}Pb , ^{210}Bi і ^{210}Po . З продуктами харчування в організм людей, які проживають в районах з нормальним радіаційним фоном, в середньому за рік, надходить по 40 Бк ^{210}Pb і ^{210}Po .

5.2 Методи вимірювання

5.2.1 Гамма-спектрометрія

Гамма-спектрометрія це неруйнівний метод аналізу, що дозволяє одночасно визначати вміст багатьох радіонуклідів в об'ємній пробі без складного і трудомісткого їх радіохімічного виділення. Використання цього методу для визначання активності ряду радіонуклідів обмежується низьким квантовим виходом багатьох потенційно корисних емісійних ліній цих радіонуклідів та відносно низькою ефективністю детекторів в широкому діапазоні енергій. Цей метод докладно описаний в проміжному звіті за 2013 рік.

Цей метод широко використовується для визначання у пробах таких природних радіонуклідів: ^{40}K , ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{212}Pb , ^{214}Pb , ^{212}Bi , ^{214}Bi , ^{210}Pb . Застосування методу обмежується ефективністю та роздільною здатністю та енергетичним діапазоном конкретного спектрометра (детектора), який використовується для аналізу. Сучасні гамма-спектрометри з напівпровідниковими детекторами можуть використовуватись для одночасного визначання активності всіх вище згаданих радіонуклідів, якщо їх активність у пробі перевищує границю детектування (залежить від енергії та квантового виходу лінії емісії, за якою визначається активність радіонукліду, та вмісту в пробі інших радіонуклідів).

Сучасні гамма-спектрометри, як правило, управляються за допомогою спеціального програмного забезпечення комп'ютера. Перевага таких спектрометрів в тому, що пакет програм повністю забезпечує управління параметрами системи (живлення, налаштування підсилювача), калібрування багатоканального аналізатора по ефективності і енергії, аналіз спектру (пошук фотопіка, у тому числі проведення розділення мультиплетів, його інтегрування та ідентифікацію радіонуклідів, розрахунок активності та невизначеності.

Активність гамма-випромінюючих ізотопів радію в пробах може бути визначена з використанням гамма-спектрометрії двома способами: прямими вимірюваннями характеристик головних фотопіків (186 кеВ для ^{226}Ra), і за активністю їх дочірніх радіонуклідів. Перевага використання прямого методу вимірювання, зокрема, для ^{226}Ra , полягає в тому, що аналіз може проводитись без досягнення рівноваги материнського радіонукліда з дочірніми. Недоліком такого визначання активності є те, що ймовірність випускання цього гамма-кванта є низькою (3.28%), і, крім того на цей пік накладається пік гамма-випромінювання від ^{235}U з енергією 185.7 кеВ і ймовірністю випромінювання фотонів 57.24%. Загалом, в пробах навколишнього середовища питома активність ^{235}U набагато нижча активності ^{226}Ra , і його ефективна ймовірність випромінювання з цієї енергією складає $\sim 2.6\%$ (для природний ізотопного співвідношення U). Енергетична роздільна здатність сучасних спектрометрів, як правило, є недостатньою, щоб розділити ці два піки (рис.5.3).

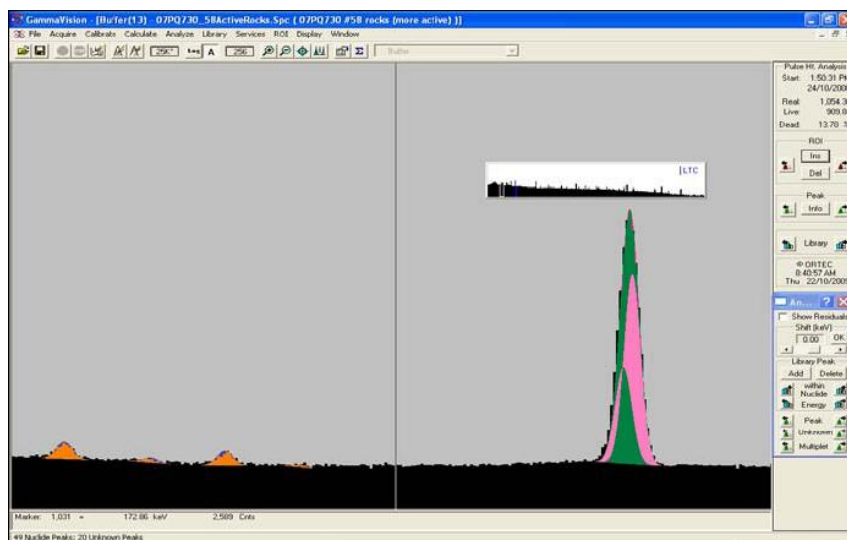


Рисунок 5.3 – Розділення фотопіків ^{226}Ra і ^{235}U

Якщо не проводилось хімічне розділення радіонуклідів для кількісної оцінки активності ^{226}Ra за лінією 186 keV необхідно оцінити вклад ^{235}U в цей дублет. Це можна зробити оцінивши активність ^{238}U за активністю його дочірнього радіонукліда ^{234}Th , а потім за допомогою природного ізотопного відношення розрахувати активність ^{235}U . Можна також спробувати оцінити активність ^{235}U за його іншими лініями (наприклад лінія 143.8 keV з імовірністю 11.0%). Для розділення піків можуть бути використані складні математичні алгоритми [53].

Метод визначення активності материнського радіонукліда за активністю дочірніх радіонуклідів зазвичай застосовується для ^{224}Ra , ^{226}Ra і ^{228}Ra .

Активність ^{226}Ra в зразках навколишнього середовища може бути визначена за активністю дочірніх радіонуклідів ^{222}Rn , а саме ^{214}Pb і ^{214}Bi після досягнення рівноваги (не менше 20 днів). Протягом цього періоду проба має бути герметично закритою, щоб не було втрат радону, який є газом.

Активність ^{228}Ra оцінюється опосередковано, через його дочірній радіонуклід ^{228}Ac (гамма-лінія 911 keV). При одночасному визначенні активностей ^{226}Ra і ^{228}Ra в одній пробі, період досягнення рівноваги ^{226}Ra з його дочірніми радіонуклідами перекриває період досягнення рівноваги ^{228}Ra - ^{228}Ac .

Визначення активності ^{224}Ra в твердих пробах навколишнього середовища базується на визначенні активності дочірніх продуктів розпаду ^{220}Rn , а саме ^{212}Pb і ^{212}Bi , після досягнення їх рівноваги (~ 80 годин).

Ізотопи радону можуть проникати через бар'єри оскільки є газами. Тому, щоб звести до мінімуму ефекти, які пов'язані з порушенням рівноваги між радієм і його дочірніми радіонуклідами, вимірювальна ємність має бути герметичною. Цей ефект є більш значущим для ^{222}Rn (для вимірювання активності ^{226}Ra) через його відносно великий період напіврозпаду. Оскільки ^{220}Rn (для вимірювання активності ^{224}Ra) має короткий період напіврозпаду близько 56 секунд, його еманційні втрати із проби незначні. Також важливо забезпечити, щоб величина обсягу вільного повітря над зразком в закритому контейнері зведена до мінімуму. Це зменшує кількість радону над зразком, і допомагає уникнути неомогенного розподілу продуктів його розпаду (зміни геометрії вимірювання).

5.2.2 Альфа-спектрометрія

Альфа-спектрометрія це реєстрація енергії альфа-частинок, які випромінюються джерелом, у вигляді розподілу висоти електричного імпульсу. Імпульси створюються в

чутливому об'ємі детектора, який може бути газоподібним, рідким або твердим, і зареєстровані після електронного підсилення. Детектори, які використовуються в альфа-спектрометрії бувають іонізаційними, напівпровідниковими і сцинтиляційними.. Спектрометр характеризується такими параметрами, як тип детектора, його фон (впливає на МДА), якість джерела, геометрія джерело/детектор (впливають на ефективність), енергетична роздільна здатність (впливає на якість розділення піків, які мають близьку енергію). Енергія альфа-часток, що випромінюються при альфа-розпаді лежить в області від 4 до 9 МеВ. Для аналізу сумішей альфа-випромінюючих радіонуклідів необхідні спектрометри з високою енергетичною роздільною здатністю. Тверді сцинтилятори (наприклад кристали CsI (Tl) або тонких шарів ZnS (Ag)) можуть мати енергетичну роздільну здатність до 8%. Рідкі сцинтилятори часто мають високу ефективність реєстрації (майже 100%), але їх енергетична роздільна здатність досить низька (близько 20%). Напівпровідникові детектори мають дуже хорошу роздільну здатність 0,5-1% і ефективність таких детекторів не залежить від енергії. У випадку використання твердих детекторів вимірювання проводять у вакуумі, щоб мінімізувати втрату енергії альфа-частинками на шляху джерело-детектор.

Оскільки альфа-спектрометрія, як правило, застосовується після радіохімічного виділення елемента в процесі якого є втрати аналіту, то активність ізотопів цього елемента визначають по відношенню до стандарту з відомою активністю (міткою), який вноситься в пробу на початку аналізу. Для визначення ефективності детектора використовують стандарти альфа-випромінюючих радіонуклідів, які вимірюють в тих же геометричних та інструментальних умовах, що і джерело (проба).

Ізотопи радію ^{226}Ra , ^{223}Ra і ^{224}Ra є випромінювачами альфа-частинок і їх активність може бути безпосередньо виміряна на альфа-спектрометрі.

При визначанні активності якогось ізотопу радію в якості мітки можуть використовуватись нукліди ^{223}Ra , ^{224}Ra і ^{225}Ra . Використання ^{223}Ra чи ^{224}Ra підходить тільки для визначення активності ^{226}Ra і ^{228}Ra . Їх можлива присутність у пробі нівелюється додаванням набагато більшої активності у порівнянні з наявною. Визначання активності ^{223}Ra з використанням ^{224}Ra в якості мітки не рекомендується, оскільки основні альфа-піки обох нуклідів перекриваються один з одним.

Ізотоп ^{225}Ra є ідеальною міткою з наступних причин:

- дочірні радіонукліди ^{225}Ra , ^{225}Ac , ^{221}Fr і ^{217}At є випромінювачами альфа-частинок і можуть бути виявлені у спектрі через короткий період накопичення (1-4 дні);

- пік ^{217}At (7.067 MeV) не перекривається з піками інших радіонуклідів у спектрі і використовується для розрахунку хімічного виходу ^{225}Ra ;
- у ланцюжку розпаду ^{225}Ra в ^{217}At немає радону, який міг би спричинити порушення рівноваги у джерелі або забруднити детектор чи камеру;
- ^{225}Ra має короткий період напіврозпаду ($T_{1/2} = 14,8$ дні), він легко може бути отриманий з розчину його материнського радіонукліда ^{229}Th .

Якщо необхідно визначити тільки активність ізотопу ^{226}Ra кількість мітки ^{225}Ra залежить тільки від необхідної статистичної похибки вимірювання. За додатковою визначення активності ^{223}Ra і ^{224}Ra активність мітки ^{225}Ra має бути обмежена, тому що накопичується дочірній ^{225}Ac і повільно перекриває піки ^{223}Ra і ^{224}Ra .

При використанні ^{225}Ra в якості мітки джерело має бути поміряно відразу після його приготування, щоб отримати максимальну швидкість рахунку для ізотопів радію ^{223}Ra і ^{224}Ra . Після накопичення ^{225}Ac і ^{217}At , джерело вимірюється повторно для визначення хімічного виходу ^{225}Ra [97, 124, 127].

Визначення активності бета-випромінюючого ізотопу ^{228}Ra з того ж джерела, що альфа-випромінюючих ізотопів радію, можливо через бета-розпад його дочірнього радіонукліда ^{228}Ac , вимірюючи джерело одразу після приготування на бета-радіометрі.

На рис.5.4 показано три спектри однієї проби ґрунтової води, які отримані в різні періоди після підготовки джерела. Величина FWHM для основної лінії ^{226}Ra складає 38 кеВ. Альфа-піки ^{226}Ra 4.684 MeV (5.95%) і 4.871 MeV (94.04%) добре розділяються. Добре видно перекриття ^{225}Ac з енергетичною областю ^{223}Ra і ^{224}Ra та розширення піку ^{225}Ac при його накопиченні. Три спектри є хорошим прикладом динаміки розпаду і накопичення дочірніх радіонуклідів у пробі. Не міняється тільки пік ^{226}Ra . Теоретично, ^{222}Rn повинен бути майже в рівновазі з ^{226}Ra (вимірювання через 20 діб і 6 місяців після електролітичне осадження), але спостерігається значна втрата радону під час зберігання. Цей факт підтверджується тим, що дочірні продукти радону ^{218}Po і ^{214}Po знаходяться з ним в рівновазі [54].

5.2.3 Рідинно-сцинтиляційна спектрометрія

Історія РСС (рідинно-сцинтиляційна спектрометрія) розпочалась в 50-х роках минулого століття, коли цей метод був використаний для вивчення сцинтиляційних властивостей різних рідин [55]. Спочатку методи РСС використовувались для вимірювання активності м'яких бета-випромінювачів, таких як ^3H і ^{14}C . Хоррокс [56]

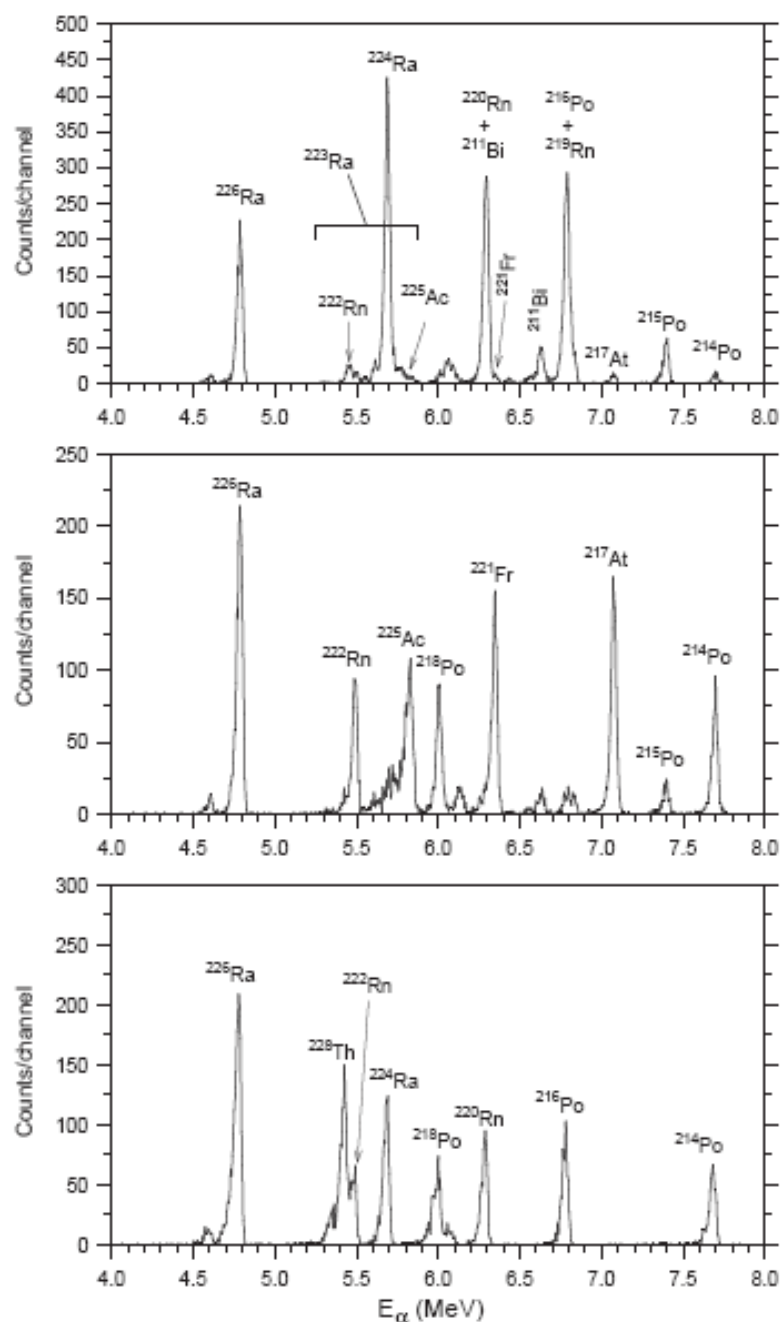


Рисунок 5.4 – Альфа-спектр радію в пробі ґрунтової води з використанням ^{225}Ra в якості мітки: зверху – безпосередньо зразу після осадження; посередині – 20 діб після осадження; знизу- 6 місяців після осадження [54]

застосував цей метод для вимірювання активності альфа-випромінювачів. Вимірювання радію із застосуванням РСС почалося в 60-х роках.

Основна перевага даного методу полягає в високій ефективності реєстрації випромінювання, в широкому діапазоні енергій. Вона може сягати 100%. Основний

недолік – низька енергетична роздільна здатність, яка вимагає в більшості випадків виділення аналіту з проби хімічними методами. Є ряд і інших недоліків гасіння флуоресценції (викликані хімічними речовинами, або забарвленням зразка) і відносно високий фон, особливо в порівнянні з альфа-спектрометрією.

РСС часто використовується для визначення активності ізотопів радію в пробах навколишнього середовища, особливо в рідинах. Метод може забезпечити високу пропускну здатність і прийнятні межі виявлення для декількох ізотопів радію.

5.3 Підготовка проб

Відповідно до мети аналізу (наприклад, отримання даних ядерного розпаду, визначення концентрації радіонуклідів в пробах навколишнього середовища для наукових або моніторингових досліджень) і вибраного методу вимірювання процес визначення активності може складатись з різних етапів: відбирання проб, зберігання, попередня обробка, хімічне виділення, підготовка джерела, вимірювання та оцінка результату.

Відбирання проб і зберігання описані у розділі 1. Загалом, проби води після відбору, як правило, підкисляють. Тверді матеріали (наприклад, ґрунт, відкладення і проби рослинного і тваринного походження), як правило, сушать при 80-110°C на протязі 12-48 годин і одзолюють в інтервалі температур 450-800°C протягом 12-48 годин, щоб зруйнувати органічні речовини, які можуть утримувати радіонукліди.

5.3.1 Розкладення твердих матеріалів

Різниця між аналізами природних і техногенних радіонуклідів у ґрунтах і седиментах полягає у тому, що перші можуть бути включені в склад мінералів, тоді як другі, в основному, зв'язані поверхнею цих мінералів. Відповідно, для того щоб повністю виділити природні радіонукліди з проб цих елементів навколишнього середовища необхідно повне руйнування цих мінералів. Для виділення техногенних радіонуклідів достатньо дії мінеральних кислот, підсиленої нагріванням.

Щоб зруйнувати матрицю і забезпечити повний або частковий доступ до радіонукліда, застосовуються такі методи розкладення проби: озолення, мокре озолення (нагрівання у суміші різних кислот) або сплавляння з різними сумішами солей. Для повного або майже повного розчинення мокрим озоленням використовуються сильні кислоти або їх суміші (концентрована азотна кислота, царська горілка, сірчана кислота, плавикова кислота). Для прискорення процесів вилугування і розкладання проби

проводять в автоклаві під високим тиском. Останніми роками набула широкого застосування мікрохвильових методів, де процеси руйнування підсилюються окрім температури й тиску ще й дією електромагнітного поля [57] Метод сплавляння з відповідними флюсами використовується для руйнування твердих проб. Різні процедури, які застосовувались для аналізу складу геологічних проб [58,59] і адаптовані до вимог радіохімічного аналізу можуть проводитись з застосуванням таких флюсів або їх сумішей: гідроокисів [60], пероксидів [61], фторидів, піросульфатів [62], карбонатів [63], або боратів [64]. Методи, як правило, є дуже швидкими. На розкладання проби необхідно 5-60 хвилин. Автоматизація синтезу в поєднанні з одночасною обробкою більше одного зразка забезпечує високу пропускну здатність лабораторії. Такий метод розкладання проби може застосовуватись не тільки для геологічних проб, а й для інших елементів навколишнього середовища (включаючи харчові продукти).

5.3.2 Концентрування і хімічне виділення

Цей підрозділ описує підготовку рідких проб, іншими словами типів води і розчинів, які отримані при розкладенні твердих проб. Чіткого поділу між концентруванням і виділенням радіонуклідів на практиці не існує. Найбільш часто для концентрування застосовується метод спів-осадження з хімічним носієм радіонукліда. Типові методи виділення радіонукліда: спів-осадження, іонообмінна хроматографія, екстракційна хроматографія (екстракція твердої фази) і рідинна екстракція.

5.3.2.1 Випарювання

Проби води з низькою мінералізацією (наприклад, питна, мінеральна, ґрунтова, дощова вода) можуть бути попередньо концентрована випарюванням. Цей спосіб є дуже поширеним при визначанні активності радіонуклідів із застосуванням гамма-спектрометрії. Випаровування насухо часто застосовується при визначенні сумарної альфа- і бета-активності у питній воді за допомогою РСС або пропорційними лічильниками. Проби води об'ємом від <0,1 л до 20 л випарюються при температурі 70-100°C і атмосферному тиску. Також може застосовуватись роторний випарювач де випарювання проходить при більш низьких температурах при вакуумі. Упарювання також може застосовуватись для розчинів, які отримані при розкладенні твердих проб.

5.3.2.2 Спів-осадження

Цей метод практикується для концентрування аналіту з великих проб води і для його виділення з матриці проби.

Для радію не має стабільних ізотопів і для нього потрібно вибрати носій, який має такі ж хімічні властивості. Барій є попередником радію в групі II і часто використовується як носій радію. Також як носії цього елемента можуть використовуватись стронцій і кальцій. Спільне осадження з сульфатом барію найбільш часто використовується в якості стадії попередньої концентрації радію і яка одночасно пов'язана з його виділенням і очищенням. Також спів-осадження може бути проведено з хроматом або оксалатом барію, фосфатом кальцію [65] і сульфатом стронцію [66].

Сульфати барію і свинцю

Сульфати лужноземельних металів, від магнію до радію, погано розчиняються у воді при кислих, нейтральних і лужних рН. У більшості випадків реакцію осадження сульфатів барію поєднують з попереднім осадженням сульфатів свинцю. Таким чином, специфічність спів-осадження з сульфатом барію дещо знижується, оскільки із сульфатом свинцю осаджуються інші радіонукліди, такі як торій, актиній, полоній і уран. Залежно від методу приготування джерела, виду вимірювання (альфа-спектрометрії, гамма-спектрометрії чи РСС) і статистичних вимог метод може зазнавати невеликих змін.

У дослідженні [67] детально описано застосування спів-осадження з сульфатом свинцю і сульфатом барію для концентрування, виділення і очищення радію і проб води і ґрунту. Тверді проби розкладаються їх сплавленням з фторидом калію і піросульфатом. Залишок розчиняється в розведеній соляній кислоті. До отриманого розчину додаються як прискорювачі осадження, сірчана кислота, сульфат калію, сульфат натрію. Кристалізація сульфату свинцю, який несе радій, а також барію здійснюється шляхом додавання свинцю. Осад розчиняють у лужному розчині діетілентріамінпентауксусної кислоти (DTPA).

Спів-осадження радію з сульфатом барію і підготовка джерела для альфа-спектрометрії здійснюється шляхом додавання відповідної кількості носія барію, доведення рН до 4.8 за допомогою 50% оцтової кислоти і фільтрації через мембранний фільтр 0.1 мкм. Вага барію повинна бути в діапазоні від 75 до 525 мкг. Процес кристалізації може бути ініційований додаванням розчину BaSO_4 . Сульфату барію має властивість адсорбувати радій з розчинів спочатку тільки на поверхні кристалів, але при

витримуванні упродовж декількох хвилин радій вбудовується в кристалічну решітку. З сульфатом свинцю осаджуються свинець, кальцій, стронцій, торій, полоній не осаджуються з лужного розчину, оскільки їх комплекси з ДТРА з набагато міцніші, ніж барію і радію.

Діоксид марганцю

Діоксид марганцю MnO_2 , осаджений з великої проби води (до 10 л) ефективно захвачує різні радіонукліди (наприклад, радій, торій, уран, полоній, актиній і свинець), які були в розчині. В підкислену воду з внесеними мітками ізотопів, які аналізуються, додаються перманганат калію та дихлорид марганцю, дегазують, щоб видалити CO_2 . Потім, для формування MnO_2 рН розчину підвищується до 8-9. Діоксид марганцю може бути розчинений у розведеній соляній кислоті з додаванням перекису водню або суміші аскорбінової та оцтової кислот.

Як правило, спів-осадження радію з діоксидом марганцю дає такі ж хороші результати, як і спів-осадження з сульфатом барію.

5.3.2.3 Адсорбція

У океанографічних дослідженнях визначення вмісту радію в морській воді вже починаючи з 70 років проводили з використанням фільтрації через акрилові фільтри, волокна яких були покриті тонким шаром діоксиду марганцю [68].

Акриловий картридж занурюють в розчин перманганату калію і діоксид марганцю осідає на волокна. Пробу води пропускають через картридж з постійною швидкістю 5-10 л хв.⁻¹. Адсорбований радій видаляється з волокон або за допомогою повного розчинення діоксиду марганцю в розчині розбавленої гарячої соляної кислоти з додаванням перекису водню (вихід > 90%) або в результаті вилугування з холодною азотною кислотою (вихід 35-60%). За допомогою цього методу можна аналізувати проби до 2000 л.

Для прискорення аналізу по визначанню ізотопів радію з невеликих проб води (1-2 л) також використовуються поліамідні диски, одна сторона яких покрита діоксидом марганцю. Для адсорбції радію з проби води при рН 7-8 використовується лише одна сторона диска. При контакті проби з диском на протязі 150-445 годин вихід складає 75-90%. Відразу ж після сушіння диск вимірюється на альфа-спектрометрі для визначання активності ізотопів радію [69].

5.3.2.4 Іонообмінна хроматографія

Існує досить багато різних методів виділення радію, які базуються на іонообмінній хроматографії. Для концентрування радію використовуються сильні катіонообмінні смоли. Проби, розчинені в розбавлених кислотах (HCl або HNO₃), пропускаються при невеликій швидкості через колонку з катіонітом. Елюювання проводиться розчинами цих же кислот у підвищеній концентрації. Радій вимивається із колонки розчином 4-9 М HCl (або 4-5 М HNO₃). За допомогою цієї процедури ефективно видаляються Mg і Ca, але фракція радію може бути забруднена Ba, Sr, і домішками лантановидів. У цьому методі часто використовуються катіоніти BioRad AG50WX8 чи Dowex 50WX8.

Сильно основні аніонообмінні смоли використовуються для попередньої очистки розчинів проб, оскільки вони ефективно затримують торій, актиній і уран з концентрованих розчинів кислот (8 М HNO₃, 9 М HCl).

5.3.2.5 Екстракційна хроматографія

Твердофазна екстракція полягає в селективному вилучення із розчину заряджених або нейтральних сполук органічними молекулами, які закріплені на твердих пористих інертних носіях.

Смола з діоксидом марганцю

Ця смола складається з інертного макропористого носія на поверхню якого відновленням осаджується діоксид марганцю у тонкодисперсній формі. Вихід радію при його вилученні з води з низьким вмістом солей рН 4-8 може сягати 90%.

Радієві диски 3M™ Empore™

Радієвий диск представляє собою мембрану, яка складається з інертної полімерної матриці (волокна політетрафторетилену) в яку вбудовані селективні до радію органічні сполуки (краунд ефіри).

Радієві диски, в основному застосовуються для швидкого визначення активності ²²⁶Ra і ²²⁸Ra в пробах навколишнього середовища, водних або інших розчинах об'ємом до 4 л.

Після відповідної обробки диску радій можна виміряти за допомогою гамма-спектрометрії, пропорційним лічильником, за допомогою радону еманції, РСС або альфа-спектрометрії.

Наприклад, після сушки диску активність асорбованого ²²⁶Ra може бути виміряна на гамма-спектрометрії, а активність ²²⁸Ra (²²⁸Ac) може бути виміряна на пропорційному

проточному бета-радіометрі. Інші техніки вимірювання потребують елюювання ізотопів радію з диску. Для цього, як правило застосовуються лужні розчини EDTA.

Одночасне вимірювання ^{226}Ra і ^{228}Ra може проводитись методом РСС. Елюат EDTA впарюється і змішуються з рідким сцинтилятором і проводиться вимірювання на спектрометрі, який може розділяти альфа і бета випромінювання. Також цей елюат може бути використаний для підготовки джерела для альфа-спектрометрії.

На адсорбцію радію з проби води впливає вміст інших іонів. За даними виробника при концентрації Mg^{2+} і Ca^{2+} менше 10 г л^{-1} екстрагування радію з проби проходить без порушень. Концентрація Ba^{2+} має не перевищувати 0.5 мг л^{-1} , а концентрації Sr^{2+} і Pb^{2+} 2 мг л^{-1} .

6. ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЯКОСТІ РЕЗУЛЬТАТІВ ПРИ ВИЗНАЧАННІ ВМІСТУ РАДІОНУКЛІДІВ У ПРОБАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Лабораторія, яка проводить аналізи по визначанню вмісту радіонуклідів в пробах навколишнього середовища має мати і застосовувати на практиці програму забезпечення якості результатів. Це стосується не тільки до лабораторій, які проводять рутинні аналізи, але й підрозділів, які займаються науковими дослідженнями. Підтвердженням компетентності лабораторії може бути її акредитація щодо відповідності вимог стандарту ДСТУ ISO/IEC 17025: 2006, який встановлює технічні вимоги при проведенні випробувань і калібрувань. Цей стандарт є ключовим документом на основі якого акредитуються, щоб підтвердити свою компетентність в тій чи іншій аналітичній області, лабораторії у всьому світі. Також, лабораторія може впровадити свою програму забезпечення якості результатів без акредитації, або просто слідувати вимогам певного документу. Пізніше ця лабораторія зможе провести перевірку своєї системи якості з залученням незалежних офіційних експертів (акредитація). Загалом всі заходи, які застосовуються в лабораторії для перевірки якості її діяльності, і складають систему забезпечення якості. Зазвичай вона охоплює:

- **умови навколишнього середовища;** Умови проведення вимірювань, охоплюючи (але не обмежуючись цим) джерела енергії, освітлення та довкілля, повинні сприяти правильному їх проведенню. Лабораторія повинна забезпечити, щоб умови довкілля не зводили нанівець результати роботи або негативно позначалися на потрібній якості будь-якого вимірювання. Особливу увагу треба приділяти тим випадкам, коли відбирання зразків і випробовування та (або) калібрування проводять не в стаціонарних приміщеннях лабораторії. Технічні вимоги до приміщень та умов довкілля, які можуть впливати на результати випробовування та калібрування повинні бути задокументовані. Лабораторія повинна відстежувати, контролювати і реєструвати умови довкілля відповідно до технічних вимог, методик та процедур, якщо вони впливають на якість результатів. Належну увагу треба приділяти, наприклад при використанні сцинтиляційних спектрометрів, температурі.
- **вимоги до освіти, підвищення кваліфікації персоналу;** Керівництво лабораторії повинно забезпечити компетентність усіх, хто працює зі спеціальним обладнанням, проводить вимірювання, оцінює результати і підписує протоколи випробовувань та свідоцтва про калібрування. Специфічні завдання треба доручати персоналу з урахуванням відповідної освіти, підготовленості, досвіду та (або) проявленої майстерності.

- **процедури підвищення кваліфікації з перевіркою якості;** лабораторії повинна бути політика та процедури виявлення потреб у підготовленості і готуванні персоналу. Програма готування повинна відповідати наявним і майбутнім завданням лабораторії. Ефективність проведених дій з навчання повинна бути оцінена.
- **вимоги до обладнання (технічне обслуговування, поводження, перевірка, калібрування);** Лабораторія повинна мати необхідне обладнання усіх видів для відбирання зразків, вимірювання, яке необхідне для правильного проведення того чи іншого аналізу. Для вирішення поставлених завдань обладнання та його програмне забезпечення, яке використовують для вимірювання активності, має мати необхідну точність. Програми калібрування повинні бути розроблені для основних параметрів або характеристик приладів, якщо ці характеристики значно впливають на результати. До введення в експлуатацію обладнання має бути атестованим (відкаліброване або перевірене на предмет встановлення його відповідності технічним вимогам). З обладнанням повинен працювати уповноважений персонал. Актуалізовані інструкції з використання та обслуговування обладнання (зокрема будь-які відповідні настанови, надані виробником) повинні бути легко доступні для використання персоналом лабораторії. Основні прилади та їх програмне забезпечення повинні бути зареєстровані. Щоб забезпечити належне функціонування та запобігання забрудненню або псуванню вимірювального обладнання в лабораторії повинні бути документально оформлені процедури безпечного поводження з таким обладнанням, його транспортування, зберігання, використання та планового обслуговування.
- **процедури контролю якості;** Лабораторія повинна мати процедури контролювання якості для того, щоб контролювати якість проведеного вимірювання. Результати контролю потрібно реєструвати так, щоб можна було виявити тенденції в роботі обладнання (сучасне програмне забезпечення має можливість збереження і аналізу результатів контролю якості). Це контролювання потрібно планувати та аналізувати, і воно може містити: а) регулярне використання проатестованих (сертифікованих) стандартних зразків та (або) внутрішнє контролювання якості з використанням вторинних стандартних зразків; б) участь у міжлабораторних порівняннях або програмах випробовування на професіональність; в) дублювання випробовування або калібрування з використанням тих самих або інших методів;

d) повторне вимірювання активності в пробах, що зберігаються в лабораторії. Дані контролювання якості потрібно проаналізувати і, якщо виявиться, що вони виходять за заздалегідь встановлені критерії, необхідно вжити запланованих дій, щоб розв'язати цю проблему і запобігти отриманню протоколів з хибними результатами.

- **вимоги до методів, які застосовуються.** Методи мають бути обов'язково задокументовані та валідовані; Переважно треба використовувати методи, наведені в міжнародних, регіональних або національних стандартах. Міжнародні, регіональні, національні стандарти або визнані технічні умови, що містять достатню і стислу інформацію про те, як проводити аналіз, немає потреби доповнювати або переоформлювати як внутрішні процедури, якщо ці стандарти написано так, що їх може використати в опублікованому вигляді персонал лабораторії. Може виявитися необхідним розробити додаткову документацію на випадок альтернативних варіантів методу або додаткових подробиць. Лабораторія повинна оцінювати придатність незастандартизованих методів, методів, які створені лабораторією, застандартизованих методів, що використовуються за межами цільової сфери їх поширювання для підтвердження того, що ці методи придатні для цільового використання. Тобто в таких випадках проводиться валідація, яка може бути проведена за допомогою наступних прийомів: калібруванням з використанням вихідних еталонів або стандартних зразків; порівнянням результатів, досягнутих за допомогою інших методів; міжлабораторними порівняннями; систематичним оцінюванням чинників, що впливають на результат; оцінюванням невизначеності результатів на основі наукового осмислення теоретичних принципів методу та практичного досвіду. В ході валідації визначаються невизначеності результатів, границі виявлення, селективності методу, лінійності, границі збіжності та (або) відтворюваності, тривкості до зовнішніх впливів та (або) поперечної чутливості до інтерференції матриці зразка. Оцінювання на придатність — це завжди компроміс між витратами, ризиком та технічними можливостями.
- **простежуваність вимірювань і їх невизначеність;** Усе обладнання в лабораторії повинно бути відкаліброване до його введення в експлуатування. Має бути встановлена програма та процедура для проведення калібрування свого обладнання, щоб забезпечувати простежуваність проведених лабораторією вимірювання до Міжнародної системи одиниць (SI). Лабораторія встановлює

простежуваність або вимірювання своїх власних вторинних еталонів та вимірювальних інструментів із системою SI за допомогою нерозривного ланцюга калібрування або зіставлень, що зв'язують їх із відповідними первинними еталонами одиниць системи SI, або за допомогою калібрування, які здійснюють сторонні лабораторії. Свідоцтва про калібрування, які видають ці сторонні лабораторії, повинні містити результати вимірювань та оцінку вимірювання невизначеностей та (або) констатацію відповідності визначеній метрологічній специфікації. Лабораторія повинна мати і застосовувати процедури оцінювання невизначеності вимірювання. Під час оцінювання невизначеності вимірювання всі складові невизначеності, що є істотними у даній ситуації, повинні бути прийняті до уваги за допомогою відповідних методів аналізування (Джерелами невизначеності є (але не обмежуються) використовувані вихідні еталони та зразкові речовини, використовувані методи та обладнання, довкілля, властивості проби, а також оператор).

- **процедури перевірки і звітування;**
- **попереджувальні і коригуючі дії;**
- **тестування на професійність (міжлабораторні порівняння);**
- **внутрішній аудит;**
- **вимоги до реагентів, джерел калібрування, стандартних зразків і референтних матеріалів.**

Всі ці заходи установлюють певні організаційні та технічні вимоги щодо проведення тих чи інших випробувань (вимірювань).

Додаток А Хімічне виділення стронцію осадженням карбонатів

А.1 Принцип

Розчин, що містить стронцій, очищується від ітрію та інших радіонуклідів шляхом послідовного осадження хромату барію та гідрооксидів високовалентних елементів. Кінцевий продукт - осад карбонату стронцію, активність якого може бути виміряна доступним в лабораторії бета-радіометром або бета-спектрометром. Активність проби також може бути виміряна за дочірнім ^{90}Y (після досягнення рівноваги).

А.2 Хімічні реактиви

А.2.1 Вода дистильована.

А.2.2 Амоній концентрований, $w(\text{NH}_4\text{OH}) > 25 \%$.

А.2.3 Азотна кислота концентрована, $w(\text{HNO}_3) = 65 \%$.

А.2.4 Азотна кислота, 8М HNO_3

А.2.5 Азотна кислота, 2.5М HNO_3

А.2.6 Розчин хромату натрію, 1М Na_2CrO_4

А.2.7 Карбонат натрію, Na_2CO_3 .

А.2.8 Розчин Fe^{3+} (20 мг/мл), $w(\text{FeCl}_3) = 30 \%$

А.2.9 Ацетат барію (BaAc), розчин.

А.2.10 Соляна кислота концентрована, $w(\text{HCl}) = 37 \%$.

А.2.11 Щавлева кислота, насичений розчин ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 140 \text{ г/л}$).

А.2.12 Рідкий сцинтилятор.

А.2.13 Розчин носія ітрію (20 мг/мл в 0.1 М HNO_3).

А.2.14 Метанол або етанол.

А.2.15 Карбонат натрію, 0.1М(Na_2CO_3).

А.2.16 Розчин амонію, 1 %.

А.3 Обладнання.

А.3.1 Стандартне лабораторне обладнання.

А.3.2 Аналітичні ваги.

А.3.3 Сушильна шафа.

А.3.4 Муфель.

А.3.5 Магнітний перемішувач з нагрівом.

А.3.6 рН метр.

А.3.7 Центрифуга.

А.3.8 Атомно-абсорбційний спектрометр або гамма-спектрометр.

А.3.9 Бета-радіометр або спектрометр.

А.3.10 Апарат для фільтрування.

А.3.11 Мембранні та паперові фільтри.

А.3.12 Воронка Бюхнера.

А.3.13 Лампа, інфрачервона.

А.3.14 Ексикатор.

А.3.15 Підложки з нержавіючої сталі для вимірювання або флакони для рідкого сцинтилятора.

А.3.16 Колби пластикові.

А.4 Процедура

А.4.1 Відділення лужних металів і кальцію

а) випарити розчин, отриманий після підготовки проби до появи солей.

б) додати 200 мл концентрованої HNO_3 (Б.2.3) і випаровувати до появи солей.

Охолодити розчин.

в) додати 50 мл концентрованої HNO_3 (А.2.3).

г) Перемішувати на протязі 30 хв.

д) Відфільтрувати осад $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (А.3.10)

е) Висушити осад на фільтрі і промити концентрованою HNO_3 (А.2.3). Відкинути фільтрат.

є) Розчинити осад в гарячій дистильованій воді (А.2.1). Промити фільтр для отримання 50 мл розчину.

А.4.2 Відділення барію, радію і свинцю.

а) довести рН до 4- 6 концентрованим аміаком (А.2.2).

б) додати 4 мл ацетату барію (А.2.9) і нагріти.

в) додати 1 мл 1М хромату натрію (А.2.6) і перемішати.

г) охолодити; відфільтрувати осад (А.3.10).

д) промити фільтр дистильованою (А.2.1). Відкинути фільтр з осадом.

А.4.3 Відділення продуктів поділу та ітрію

а) Перенести фільтрат в 250 мл стакан і додати 1 мл розчину Fe^{3+} (А.2.8).

б) довести рН до 9, використовуючи концентрований аміак (А.2.2).

в) нагрівати протягом 10 хв, уникати кипіння.

г) охолодити та відфільтрувати осад (А.3.10).

д) промити фільтр 10 мл води (А.2.1). Відкинути фільтр з осадом.

е) зафіксувати дату і час для розрахунку накопичення в розчині ітрію.

А.4.4 Очищення стронцію

а) довести рН до 8 з використанням аміаку (А.2.2), додати 20 мл насиченого розчину карбонату натрію (А.2.15). Перемішувати протягом 30 хв.

б) відфільтрувати SrCO_3 (А.3.11). Обполоснути мензурку і осад з 0.1 М розчином карбонату натрію (А.2.15), а потім водою (А.2.1).

в) відкинути фільтрат, висушити осад на фільтрі прокачуючи повітря вакуумним насосом.

г) вимкнути вакуумний насос (А.3.10) і повільно залити 100 мл концентрованої HNO_3 (А.2.3) у воронку.

д) увімкнути вакуумний насос і висушити осад.

е) розчинити осад гарячою водою і зібрати розчин в скляний стакан.

є) довести рН до 8-9, використовуючи концентрований аміак (А.2.2); нагрівати кілька хвилин уникаючи кипіння.

з) додати 10 мл насиченого розчину карбонату натрію (А.2.15). Перемішувати протягом 30 хв.

ж) відфільтрувати отриманий SrCO_3 з використанням вакуумного насоса на попередньо зважений мембранний фільтр (А.3.11). Обполоснути стакан і промити осад з 1%-ним розчином аміаку і потім водою (А.2.1) або етанолом (А.2.14).

А.4.4.1 Підготовка джерела для вимірювання на бета-радіометрі або спектрометрі.

а) покласти фільтр з осадом карбонатів безпосередньо в попередньо зважену підложку для вимірювання (А.3.15).

б) висушити джерело в сушильній шафі (А.3.3) до постійної маси, охолодити в ексикаторі (А.3.14).

в) до вимірювання зберігати джерело в ексикаторі (А.3.14).

А.4.4.2 Підготовка джерела для вимірювання в рідкому сцинтиляторі

а) розчинити осад карбонатів мінімальною кількістю 2.5М азотної кислоти (В.2.5). Помістити розчин в попередньо зважену пластиковий флакон (А.3.16) і записати масу.

б) перенести 14 мл цього розчину в 20 мл попередньо зважений флакон (А.3.16) і записати масу.

в) додати 6 мл розчину сцинтилятора (А.2.12); зважити і розмішати до повного розчинення. Це джерело, яке вимірюється (пропорції можуть відрізнятись в залежності від типу сцинтилятора, який використовується в лабораторії).

г) до вимірювання зберігати джерело при $4 \pm 3^\circ \text{C}$.

А.4.5 Екстракція ітрію

а) розчинити карбонати мінімальною кількістю 2.5 М азотної кислоти (А.2.5). Перенести розчин в попередньо зважений пластиковий флакон (А.3.16) і записати масу.

б) додати носій ітрію (А.2.13) .

в) зберігати протягом двох тижнів для того, щоб досягти рівноваги між ^{90}Sr і ^{90}Y .

г) перенести рівноважний розчин в центрифужну пробірку (А.3.7). Довести його рН до 8 з використанням аміаку (А.2.2). Нагріти у водяній бані до 90 ° С. Охолодити та відділити осад центрифугуванням.

д) злити розчин, що містить носій Sr або трасер, яка дозволяє визначити вихід екстракції стронцію у склянку для подальшого визначення хімічного виходу.

е) зафіксувати дату і час відділення стронцію.

є) розчинити осад ітрію у п'яти краплях концентрованої HCl (А.2.10) і 30 мл води (А.2.1) .

з) додати при перемішуванні 5 мл насиченого розчину щавлевої кислоти (А.2.11) і довести рН до 2 з використанням 2.5 аміаку (А.2.2). Нагріти у водяній бані до 90°C, а потім охолодити .

ж) відфільтрувати осад оксалату ітрію через попередньо зважений фільтр зі скловолокна (А.3.11).

А.4.5.1 Підготовка джерела для вимірювання на бета-радіометрі або спектрометрі.

а) покласти фільтр з осадом оксалату ітрію безпосередньо в попередньо зважену підложку для вимірювання (А.3.15).

б) висушити джерело в сушильній шафі (А.3.3) до постійної маси, охолодити в ексикаторі (А.3.14).

в) до вимірювання зберігати джерело в ексикаторі (А.3.14).

А.4.5.2 Підготовка джерела для вимірювання в рідкому сцинтиляторі

а) розчинити осад карбонатів мінімальною кількістю 2.5М азотної кислоти (А.2.5). Помістити розчин в попередньо зважену пластиковий флакон (А.3.16) і записати масу.

б) перенести 14 мл цього розчину в 20 мл попередньо зважений флакон (А.3.16) і записати масу.

в) додати 6 мл розчину сцинтилятора (А.2.12); зважити і розмішати до повного розчинення. Це джерело, яке вимірюється (пропорції можуть відрізнятись в залежності від типу сцинтилятора, який використовується в лабораторії).

г) до вимірювання зберігати джерело при 4 ± 3 ° С.

А.4.6 Визначення хімічних виходів

Хімічний вихід визначається наступним чином.

а) хімічний вихід ітрію обчислюється як відношення маси зібраного осад оксалату до маси еквіваленту оксалату ітрію, який був доданий як носій в середині процедури:

$$R_{c,Y} = \frac{m_{o,проба}}{m_{o,Y}} \quad (A.1)$$

де

$m_{o,проба}$ - маса оксалату проби;

$m_{o,Y}$ - маса оксалату, , яка обчислена за кількістю доданого носія ітрію.

б) хімічний вихід стронцію розраховується виходячи із стабільного стронцію або трасера.

1) хімічний вихід стронцію розраховується як відношення маси зібраного осад карбонату до маси карбонату стронцію, який був доданий як носій на початку процедури, відповідно до рівняння (A.2):

$$R_{c,Sr} = \frac{m_{c,проба}}{m_{c,Sr}} \quad (A.2)$$

де

$m_{o,проба}$ - маса карбонату проби;

$m_{o,Y}$ - маса карбонату, яка обчислена за кількістю доданого носія стронцію.

2) Хімічний вихід розраховується за співвідношенням активності зібраного осаду карбонату, виміряної за допомогою гамма-спектрометрії, до теоретичної активності мітки ^{85}Sr , яка була додана на початку процедури, відповідно до рівняння (A.3) :

$$R_{c,Sr} = \frac{A_{^{85}\text{Sr},проба}}{A_{^{85}\text{Sr},t}} \quad (A.2)$$

де

$A_{^{85}\text{Sr},проба}$ - активність карбонату проби;

$A_{^{85}\text{Sr},t}$ – активність, яка внесена на початку процедури.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. ISO 18589-2:2007 Measurement of radioactivity in the environment -- Soil -- Part 2: Guidance for the selection of the sampling strategy, sampling and pre-treatment of samples
2. Baeza A. Spectrometric determination of low activities of gamma emitters in water samples /A. Baeza, C. Miro and C. Soleto // Applied Radiation and Isotopes. -2004, 61. -P.203–206.
3. ДСТУ ISO 10703-2001 Захист від радіації. Визначання об'ємної активності радіонуклідів методом гамма-спектрометрії з високою роздільною здатністю
4. Bandong B.B. Pre-concentration and measurement of low levels of gamma-ray emitting radioisotopes in coastal waters/ B.B. Bandong, A.M. Volpe, B. K. Esser, G. M. Bianchini // Applied Radiation and Isotopes. -2001, 55. -P.653–665.
5. Johnson B.E. Collection of fission and activation product elements from fresh and ocean waters: A comparison of traditional and novel sorbents / B.E.Johnson, P.H. Santschi, R.S.Addleman, M. Douglas, J.D. Davidson, G.E. Fryxell, J.M. Schwantes // Applied Radiation and Isotopes. -2004, 61. -P. 205–216.
6. Sebesta F, Stefula V (1990) Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties. J Radioanal Nucl Chem 140(1):15 - 21
7. John et al. (1999) Application of new inorganic-organic composite absorbers with polyacrylonitril binding matrix for separation of radionuclides from liquid radioactive wastes. Choppin and Khankhasayev (eds.) Chemical separation technologies and related methods of nuclear waste management, 155 - 168
8. Pike et al.. (2012) Extraction of cesium in seawater off Japan using AMP-PAN resin and quantification via gamma spectroscopy and inductively coupled mass spectrometry. Radioanal Nucl Chem. DOI 10.1007/s10967-012-2014-5
9. Kamenik et al. (2012) Fast concentration of dissolved forms of cesium radioisotopes from large seawater samples. J Radioanal Nucl Chem. DOI 10.1007/s10967-012-2007-4
10. NuDat 2 ver.2.6 On-line data base of National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/chartNuc.jsp>
11. IAEA-TECDOC-1401. Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements // Vienna: IAEA, 2004. ISBN 92–0–108404–8, ISSN 1011–4289
12. EURACHEM/CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement // 2-nd edition, 2000. ISBN 0 948926 15 5
13. ISO 18589-3:2007 Measurement of radioactivity in the environment - Soil - Part 3: Measurement of gamma-emitting radionuclides
14. NuDat 2 ver.2.6 On-line data base of National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/chartNuc.jsp>
15. Peng C.T. Sample preparation in liquid scintillation counting: review / C.T. Peng / The Radiochem. Centre Amersham, England. - 1975. - No. 17. – 111 p.
16. Nafisi-Movaghar J. Energy transfer in organic systems: IV. Diffusion, solvent excitation migration and quenching in p-xylene solutions / J. Nafisi-Movaghar, J.B.Birks, K.Razi Naqvi // Proc. Phys. Soc. - 1967. - Vol. 91. - P. 449 - 458.
17. External standard method for the determination of the efficiency in liquid scintillation counting / T. Higashimura, O. Yamada, N. Nohara, T. Shidei // Int. J. Appl. Radiat. Isotopes. - 1962. - Vol.13. - P. 308 - 309.
18. Jelly J.V. Cerenkov Radiation and its Application / J.V. Jelly. - London: Pergamon Press, 1958. - 304 p.
19. Ross H.H. Measurement of beta-emitting nuclides using Cerenkov radiation / H.H. Ross //Anal.Chem. - 1969. -No.41. - P. 1260 - 1265.

20. ISO 18589-5:2009 Measurement of radioactivity in the environment -- Soil -- Part 5: Measurement of strontium 90
21. Ghods A. RAPID-DETERMINATION OF SR-90 IN FOODSTUFFS AND ENVIRONMENTAL MATERIAL / A.Ghods, M.Hussain, A.Mima // *Radiochimica Acta*. - 1994. No 65(4). - P. 271-274.
22. Butler R.E. // *Anal. Chem.* 1963. Vol. 35, № 13. P. 2069-2071.
23. Ершова З.В., Марков В.К., Цветаева Н.Е. и др. // *Proc. IAEA*. -1972. -Vol. 11.- P. 641.
- 24 Kimura T., Iwashima K., Ishimori T., Hornada T.//*Anal. Chem.* -1979. -Vol. 51, № 8. -P. 1113-1116.
25. Wade M.A., Seim H.J. // *Anal. Chem.* 1961. № 33. P. 793.
26. Maxwell III S. L. Rapid method for determination of radiostrontium in emergency milk samples/ S. L. Maxwell III, B. K. Culligan // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. -2009. - Vol. 279(3). P. 757-760.
27. Бузинний М.Г. Десять років моніторингу тритію в Україні / М.Г. Бузинний // *Довкілля та здоров'я*. - 2001. - №4 (.19). - С. 31 - 36.
28. Salonen L. Carbon-14 and Tritium in Air in Finland after the Chernobyl Accident / L. Salonen // *Radiochimica Acta*. - 1987. - Vol. 41. - P. 145 - 148.
29. Routine Analysis of Ambient Tritium Levels in Environmental Water Samples / J. D. Spaulding, J. E. Noakes, R. A. Mellor [et al.] // *Liquid Scintillation Counting - Recent Applications and Development: proceedings*. - San Francisco, California, 1979. - Vol. 2. - P. 421 - 432.
30. Practical Aspects of Environmental Analysis for Tritium Using Enrichment by Electrolysis / J.R. Stencel, O.A. Griesbach, G. Ascione et al. // *Radioactivity & Radiochemistry*. - 1995. - Vol.6. - No.2. - P. 40 - 49.
31. Neary M.P. Tritium Enrichment - To Enrich or Not to Enrich / M.P. Neary // *Radioactivity & Radiochemistry*. -1997.- Vol. 8. - No. 4. - P.23 - 35.
32. Бузынний М.Г. Измерение удельной активности трития методом жидкостно-сцинтилляционного счета в пробах воды переведенных в бензол / М.Г. Бузынний // *Методы жидкостно - сцинтилляционного счета в радиозоологии: сб.ст.: Науч. центр радиац. медицины АМН Украины. -Киев, 1999. - Вып. 3. - С. 34 - 45. - Деп. В ГНТБ Украины. 13.12.99, №339-Ук99.*
33. Арсланов Х.А. Радиоуглерод: геохимия и геохронология / Х.А. Арсланов. - Ленинград: изд-во Ленингр. ун.-та, 1987. - 295 с.
34. McCartney M. Carbon-14 Discharges from the Nuclear Fuel Cycle: 1. Global Effects / M. McCartney, E.M. Scott // *J. Environ. Radioactiv.* - 1988. - No.8. - P. 143 - 155.
35. McCartney M. Carbon-14 Discharges from the Nuclear Fuel Cycle: 2. Local Effects / M. McCartney, E.M. Scott // *J. Environ. Radioactiv.* - 1988. - No.8. - P. 157-171.
36. Salonen L. Carbon-14 and Tritium in Air in Finland after the Chernobyl Accident / L. Salonen // *Radiochimica Acta*. - 1987. - Vol. 41. - P. 145 - 148.
37. Ковалюх Н.Н. Химическая подготовка проб для радиозоологических определений радиоуглерода / Н.Н.Ковалюх, В.В. Скрипкин // *Радиоизотопы в экологических исследованиях*. - Киев: Наукова думка, 1992. - С. 140 - 160.
38. Skripkin V. Recent developments in the Procedures Used at the SSCER Laboratory for the Routine Preparation of Lithium Carbide / V.Skripkin, N. Kovaliukh // *16th International Radiocarbon Conference: proceedings [Edited by W.G. Mook, J.Van der Plicht] // RADIOCARBON*. - 1998. - Vol. 40. - No.1. -P.211 -214.

39. NF M 60-790-8, Énergie nucléaire — Mesure de la radioactivité dans l'environnement — Sol. Partie 8: Méthodes de mesure des isotopes du plutonium (plutonium 238 and plutonium 239+240) dans les échantillons de sol, 1999
40. U.S. Department of Energy, The Procedures Manual of the Environmental Measurements Laboratory, HASL-300, 1999.
41. HORWITZ, E.P., et al., Separation and Preconcentration of Actinides from Acidic Media by Extraction Chromatography/ *Analytica Chimica Acta*. – 1993. -Vol. 281. P. 361-372.
42. Sherrod L. Maxwell, III and Brian K. Culligan Rapid Column Extraction Method for Actinides in Soil // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. -2006. - Vol. 270, № 3. – P. 699-704.
43. Hallstadius L. A Method for the Electrodeposition of Actinides// *Nuclear Instruments and Methods in Physic Research*. -1984. - Vol. 223, №. 2-3, -P. 266-267.
- 44 KANISCH, G., Alpha spectrometric analysis of environmental samples, in *Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements*, IAEA-TECDOC-1401, IAEA, Vienna (2004) 127–139.
45. BUNDESMINISTERIUM FUR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (BMU), 1992. Meanleitungen fur die Überwachung der Radioaktivitat in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen. Stand: 1.9.1992. Chapter IV.6. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart (1992). (Ministry for Environment, Nature Conservation and Reactor Safety, 1992. Guide to methods for the monitoring of radioactivity in the environment and for registration of radioactive emissions from nuclear power installations. Status: 1.9.1992.)
46. Eichrom Industries, Inc., Procedure ACW03, Rev. 2.1.
47. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, National primary drinking water regulations, Environmental Protection Agency, EPA, USA, (2002).
48. EUROPEAN COMMISSION, European Commission Drinking Water Directive 98/83/EC, The quality of water intended for human consumption, Off. J. L. 330, 05/12/1998, (1998) 32-54.
49. FNA Regulation of Natural Mineral, Well and Table Water, FNA No. 2125-40-33 (2006).
50. Silva C.M. ²²⁶Ra in milk of the dairy cattle from the rural region of Pernambuco, Brazil / C. M. Silva, R. S. Amaral, A. Amaral, J. A. Santos Júnior , D. C. Santos, L. E. Lima, S. V. Silveira// *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2006. -Vol.270, -No1. –P. 237-241.
51. Sidle W.C. ²²⁶Ra and ²²⁸Ra activities associated with agricultural drainage ponds / W.C. Sidle, D.Shanklin, P.Y. Lee, D.L. Roose. // *J. Environ. Radioact.* -2001. - Vol.55, -No1. – P. 29-46.
52. ICRP Limits for intakes of radionuclides by workers. ICRP Publication 30, Part 3. Ann. ICRP 6 (2/3). -1981.
53. Manolopoulou M. A new technique of the accurate measurement of ²²⁶Ra by gamma spectroscopy in voluminous samples / M. Manolopoulou, S.Stoulos, D.Mironaki, C. Papastefanou // *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research. Sect. A* -2003. –Vol.508. –P. 362–366.
54. Martin P. Routine analysis of naturally occurring radionuclides in environmental samples by alpha-particle spectrometry / P. Martin, G.J. Hancock// *Supervising Scientist Report 180*, Supervising Scientist Division, Darwin NT, (2004).
<http://www.environment.gov.au/ssd/publications/ssr/180.html>.
55. Reynolds G.T. Liquid Scintillation counter / G.T. Reynolds, F.B. Harrison and G. Salvini // *The Physical Review* -1950. No.78. –p. 488.
56. Horrocks D.L. Alpha particle energy resolution in a liquid scintillator / D.L. Horrocks // *Review of Scientific Instruments* -1964. No 35. - p. 334.

57. *Lawrie W.C.* Determination of radium-226 in environmental and personal monitoring samples/ W.C. Lawrie, J.A. Desmond, D. Spence, S. Anderson, C. Edmondson // *Appl. Radiat. Isot.* -2000. Vol.53, No 1-2. –P. 133-137.
58. *Sill C.W.* Decomposition of refractory silicates in ultramicro analysis / C.W. Sill // *Anal. Chem.* -1961. –Vol. 33, No 12. –P. 1684-1686.
59. *Suhr N.H.* Solution technique for analysis of silicates / N.H.Suhr, C.O. Ingamells // *Anal. Chem.* -1966. Vol. 38. –P. 730-734.
60. *Godinez M.C.* Determination of radium-226 in phosphate fertilizers and gypsum by gamma-ray spectrometry/ Godinez M.C., Iturbe J. L., Ordóñez E. , Solache-Ríos M. // *Int. J. Environ. Pollution* – 1997. Vol. 8, No 1-2. –P. 195-200.
61. *Jia G.* Determination of radium isotopes in soil samples by alpha-spectrometry/ G.Jia, G.Torri, R. Ocone // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2007. -Vol. 273, No 3. –P. 779-783.
62. *Sill C.W.* Simultaneous determination of alphaemitting nuclides of radium through californium in soil / C.W.Sill, K.W.Puphal, F.D. Hindman // *Anal. Chem.* – 1974. -Vol.46, No 12. –P. 1725-1737.
63. *Goldin A.S.* Determination of dissolved radium / Goldin A.S.// *Anal. Chem.* -1961. -Vol. 33, No 3. –P. 406- 409.
64. *Bizzarro M.* A new digestion and chemical separation technique for rapid and highly reproducible determination of Lu/Hf and Hf isotope ratios in geological materials by MC-ICP-MS, *Geostandards Newsletters* / M.Bizzarro, J.A Baker., D.Ulfbeck // *The Journal of Geostandards and Geoanalysis* -2003. -Vol. 27, No 2. –P. 133-145.
65. *Koide M.* The electrodeposition and determination of radium by isotopic dilution in sea water and sediments simultaneously with other natural radionuclides / M. Koide, K.W. Bruland // *Anal. Chim. Acta* – 1975. -Vol. 75, No 1. –P. 1-19
66. *Cohen A. S.* Precise Determination of Femtogram Quantities of Radium by Thermal Ionization Mass Spectrometry / A.S.Cohen, R.K.O'Nions // *Anal. Chem.* – 1991. -Vol.63. –P. 2705-2709.
67. *Sill C.* Determination of radium-226 by high resolution alpha spectrometry / Sill C. // *Report CONF-830695-Y* – 1983.
68. *Moon D.S.* Preconcentration of radium isotopes from natural waters using MnO₂ Resin / D.S.Moon, W.C.Burnett, S.Nour, P.Horwitz, A. Bond // *Appl. Radiat. Isot.* – 2003. –Vol.59, No 4. –P. 255-262.
69. *Eikenberg J.* Determination of ²²⁸Ra, ²²⁶Ra and ²²⁴Ra in natural water via adsorption on MnO₂-coated discs / J. Eikenberg, A.Tricca, G. Vezzu, S. Bajo, M. Ruethi, H. Surbeck // *J. Environ. Radioact.* – 2001. –Vol.54, No1. –P. 109-131.