

## МЕТОДИ І СТАНДАРТИ ВИЗНАЧАННЯ ВМІСТУ РАДІОНУКЛІДІВ

## ЗМІСТ

1	Гамма-спектрометричний метод визначання вмісту радіонуклідів.....	3
2	Методи визначання вмісту бета-випромінюючих радіонуклідів.....	6
2.1	Визначання активності $^{90}\text{Sr}$ у ґрунті.....	7
2.1.1	Десорбція стронцію.....	8
2.1.2	Радіохімічне виділення стронцію.....	9
2.1.2.1	Осадження оксалатів.....	9
2.1.2.2	Рідинна екстракція.....	10
2.1.2.3	Селективна хроматографія.....	10
2.2	Визначання активності $^{90}\text{Sr}$ у прісній воді.....	11
2.3	Визначання активності $^{90}\text{Sr}$ у молоці.....	12
2.4	Визначання активності $^{90}\text{Sr}$ у рослинності.....	14
3	Методи визначання вмісту альфа-випромінюючих радіонуклідів.....	16
3.1	Базові процедури радіохімічного виділення та аналізу альфа-випромінюючих радіонуклідів.....	17
3.1.1	Попередня підготовка проби.....	17
3.1.2	Десорбція радіонуклідів з проби.....	17
3.1.3	Хімічне виділення.....	19
3.1.4	Приготування джерела для вимірювання.....	21
3.1.5	Альфа-спектрометрія.....	23
	Перелік джерел посилання.....	25

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАК, СИМВОЛІВ,  
ОДИНИЦЬ І ТЕРМІНІВ

$^{137}\text{Cs}$  – радіоактивний ізотоп цезію-137;

$^{90}\text{Sr}$  – радіоактивний ізотоп стронцію-90;

Бк – одиниця активності радіонукліду, 1 Бк = 1 розпад/с;

Питома активність – активність радіонукліду в одиниці маси проби, Бк/кг;

Щільність забруднення території – активність радіонукліду у верхньому шарі ґрунту на одиниці площі, Бк/м<sup>2</sup>, кБк/м<sup>2</sup>, Кі/км<sup>2</sup>;

кБк/м<sup>2</sup> - кілоБекерель на квадратний метр;

Бк/кг, л - Бекерель на кілограм, літр;

Кі/км<sup>2</sup> - Кюрі на квадратний кілометр;

Гр – (Грей) одиниця вимірювання поглинутої дози іонізуючого випромінювання в системі СІ;

Кп - Коефіцієнт переходу;

Кн - Коефіцієнт накопичення;

RF – Reduction factor (коефіцієнт зниження);

ДР-2006 - Допустимі рівні вмісту радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  у продуктах харчування та питній воді (2006 року);

НРБУ-97/2000 - Норми радіаційної безпеки України (1997 року);

УкрНДІСГР - Український науково-дослідний інститут сільськогосподарської радіології

## МЕТОДИ І СТАНДАРТИ ВИЗНАЧАННЯ ВМІСТУ РАДІОНУКЛІДІВ

### 1 Гамма-спектрометричний метод визначання вмісту радіонуклідів

Активність радіонуклідів може бути визначена непрямим 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. Активність всіх гамма-випромінюючих радіонуклідів, які розглядаються при оцінці радіологічної ситуації при ядерних та будь-яких інших радіаційних аваріях (Таблиця 1), може бути визначена гамма-спектрометричним методом з

використанням напівпровідникових детекторів. Основною особливістю таких детекторів є їх висока роздільна здатність по енергії гамма квантів.

Визначання активності природних радіонуклідів з використанням гамма-спектрометрії має свої особливості.

Визначання активності  $^{235}\text{U}$

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  $^{226}\text{Ra}$  (лінії цих радіонуклідів перекриваються). При використанні лінії 143.76 кеВ необхідно враховувати вплив лінії 144.20 кеВ  $^{223}\text{Ra}$ .

Визначання активності  $^{226}\text{Ra}$

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  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Pb}$  після досягнення рівноваги між  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{214}\text{Pb}$  та  $^{214}\text{Bi}$  (біля 30 діб).

Якщо використовується лінія 186.10 кеВ треба враховувати перекриття з лінією 185.72 кеВ  $^{235}\text{U}$ . 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  $^{226}\text{Ra}$  може бути недооцінена. Необхідно також враховувати ефект каскадного сумування, якщо в розрахунку активності приймаються до уваги всі основні лінії  $^{214}\text{Pb}$  та  $^{214}\text{Bi}$ . Якщо використовується тільки лінія  $^{214}\text{Pb}$  351.93 кеВ то цим ефектом можна знехтувати.

Таблиця 1 - Основні характеристики радіонуклідів, що розглядаються для оцінки радіологічної обстановки при ядерних та будь-яких інших радіаційних аваріях.

Радіонуклід		Період напів-розпаду	Випромінювання			
Символ	Назва		Альфа (МэВ)	Бета (МэВ)	Гамма, кэВ (вихід на розпад,%)	Домінуюче випромінювання
$^{60}\text{Co}$	Кобальт - 60	5.27 років	-	1.48 (0.1%)	1173 (100%)	$\gamma$
				0.31 (99%+)	1332 (100%)	
$^{75}\text{Se}$	Селен -75	119.8 діб	-	-	265 (60%)	$\gamma$
					136 (57%)	
$^{90}\text{Sr} +$ $^{90}\text{Y}$	Стронцій -90 +	29.12 років	-	0.546	-	$\beta$
	Ітрій -90	64,1 рік		2.27		
$^{95}\text{Zr}+$	Цирконій -95+	64.0 діб	-	0.89 (2%)	724 (44%)	$\gamma$
				0.396	757 (54%)	
$^{95}\text{Nb}$	Необій-95	34,99 діб	-	0.16	765.8 (100%)	$\gamma$
$^{99}\text{Mo} +$ $^{99\text{m}}\text{Tc}$	Молібден -99+	66 рік	-	1.23	740 (12%)	$\gamma$
	Технецій -99м	6.0 рік			81 (7%)	
$^{103}\text{Ru}$	Рутеній -103	39.25 діб	-	0.70 (3%)	497 (91%)	$\gamma$
				0.21	610 (6%)	
$^{106}\text{Ru} +$ $^{106}\text{Rh}$	Рутеній -106 +	368.2 діб	-	3.54	512 (21 %)	$\gamma$
	Родій -106	30.1 с			622 (10%)	
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	Срібло -110м	250 діб	-		657.8 (95%)	$\gamma$
					885 (73%)	
$^{132}\text{Te}$	Телурій-132	78.2 діб	-	0.22	53 (17%)	$\gamma$
					230 (90%)	
$^{131}\text{I}$	Йод -131	8.02 діб	-	0.606	364 (81%)	$\gamma$
					637 (7.3%)	
					284 (6.1%)	
$^{134}\text{Cs}$	Цезій -134	2.062 років	-	0.662	796 (99%)	$\gamma$
					605 (98%)	
$^{136}\text{Cs}$	Цезій -136	13.1 діб	-	0.341	819 (100 %)	$\gamma$
				0.657	1048 (80%)	
$^{137}\text{Cs} +$ $^{137\text{m}}\text{Ba}$	Цезій -137 +	30 років		1.176 (7%)	662 (85%)	$\gamma$
	Барій -137м	2.6 міс.		0.514		
$^{140}\text{Ba}+$	Барій -140	12.74 діб	-	1.02	163 (6%)	$\gamma$
					537 (24%)	
					1596(95%)	
$^{140}\text{La}$	Лантан-140	1.68 діб	-		487(46%)	$\gamma$
					329(21%)	
$^{141}\text{Ce}$	Церій -141	32.51 діб	-		145(48%)	$\gamma$
$^{144}\text{Ce}+$	Церій -144	284.3 діб	-	0.318	133.5 (11%)	$\gamma$
$^{144}\text{Pr}$	Прометій-144	17.28 міс.	-	0.238	696.5(1.3%)	$\gamma$
$^{169}\text{Yb}$	Ітербій -169	32.01 діб	-	-	63(45%)	$\gamma$
					198 (35%)	
$^{192}\text{Ir}$	Іридіум -192	74.02 діб	-	0.67	317 (81%)	$\gamma$
					468 (49%)	

$^{226}\text{Ra}$	Радіум -226	1.6 10 <sup>3</sup> років	4.78 (95%)	3.3	186 (4%)	$\alpha/\gamma$
			4.60 (6%)		260 (0.007%)	
$^{235}\text{U}$	Уран -235	7.04 10 <sup>8</sup> років	4.40 (55%)	0.3	186 (57%)	$\alpha/\gamma$
			4.37 (17%)		143 (11%)	
$^{238}\text{Pu}$	Плутоній -238	87.74 років	5.50 (71%)	–	100 (0.007%)	$\alpha$
			5.46 (28%)		153 (0.001%)	
$^{239}\text{Pu}$	Плутоній -239	2.4 10 <sup>4</sup> років	5.16 (88%)	–	52 (0.03%)	$\alpha$
			5.11 (12%)		129 (0.006%)	
$^{240}\text{Pu}$	Плутоній -240	6.6 10 <sup>3</sup> років	5.17(73%)	-	45 (0.05%)	$\alpha$
			5.12(27%)		104 (0.007)	
$^{241}\text{Am}$	Америцій-241	432.6 років	5.49 (85%)	–	60 (36%)	$\alpha/\gamma$

## 2 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. Величини накопиченого заряду або енергії фотонів в деяких випадках пропорційні енергії бета-частинок. Дія основних типів детекторів бета-випромінювання базуються саме на таких вторинних ефектах, спричинених взаємодією випромінювання з речовиною. Загалом, радіоізотопи з відносно коротким періодом напіврозпаду і , 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 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  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$ ) в пробі без їх хімічного виділення. Бета-спектрометрія дозволяє проводити як якісний так і кількісний аналіз вмісту радіонуклідів у пробі.

## 2.1 Визначання активності $^{90}\text{Sr}$ у ґрунті

Розглянуті нижче методи описують вимірювання активності  $^{90}\text{Sr}$  в рівновазі з  $^{90}\text{Y}$  і  $^{89}\text{Sr}$ , 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 таблиці 2.

Таблиця 2 – 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		Y		Sr	
	Метод	Хроматографія	Осадження	Екстракція	Осадження	Хроматографія	Осадження
	Продукт	$^{90}\text{Sr}$		$^{90}\text{Y}$		$^{90}\text{Sr} + ^{89}\text{Sr}$	
	Носій або трасер	$^{85}\text{Sr}$ або стабільний Sr		Стабільний Y		$^{85}\text{Sr}$ або стабільний Sr	
Вимірювання	Рівновага $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$	Так (від 15 до 20 діб)	Ні	Ні		Так (від 15 до 20 діб)	Ні
	Кількість	Одне		Одне		Два або більше	
	Радіонукліди для вимірювання	$^{90}\text{Y}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{90}\text{Y}$		$^{90}\text{Sr}$ $^{90}\text{Y}$ $^{89}\text{Sr}$	
	Обладнання	Пропорційний лічильник, бета-спектрометр, рідинно-сцинтиляційний радіометр					
	Джерела для калібрування	$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$	$^{90}\text{Sr}$ $^{90}\text{Y}$	$^{90}\text{Y}$	$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ $^{89}\text{Sr}$	$^{90}\text{Sr}$ $^{90}\text{Y}$ $^{89}\text{Sr}$	

### 2.1.1 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.

## 2.1.2 Радіохімічне виділення стронцію

Існує три основні методи хімічного виділення стронцію: осадження, екстракція в розчині і екстракційна хроматографія з використанням селективної смоли.

### 2.1.2.1 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 стронцію з ітрієм, 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  $\text{Fe}^{3+}$  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  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ , ізотопи урану та торію.  $^{90}\text{Sr}$  при цьому залишається в розчині. Шляхом осадження карбонатів досягається додаткова очистка стронцію від бета-випромінювачів.

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

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

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

проміжок часу між вимірюваннями. Докладно цей метод описаний у міжнародному стандарті [1].

#### 2.1.2.2 Рідинна екстракція

Цей метод оснований на екстракції  $^{90}\text{Y}$ , який знаходиться у рівновазі з  $^{90}\text{Sr}$ , з розчину проби з використанням органічних розчинників. Хімічне розділення швидке і не вимагає великих технічних ресурсів. Ітрій екстрагується з розчину проби з використанням органічного розчинника HDEHP (di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid), при рН 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  $900^{\circ}\text{C}$ .

Контроль чистоти проби здійснюється повторним вимірюванням через проміжок часу, який перевищує один період напіврозпаду  $^{90}\text{Y}$ . 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  $^{90}\text{Y}$  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  $^{90}\text{Y}$  може бути визначений на бета-радіометрі (спектрометрі) чи шляхом вимірювання черенковського випромінювання на рідинно-сцинтиляційному радіометрі.

#### 2.1.2.3 Селективна хроматографія

Цей метод заснований на селективному хроматографічного розділення стронцію з використанням смоли з краун-ефіром (4,4'(5')-ди-т-бутилциклогексил-18-краун-6). Хімічне 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 8М  $\text{HNO}_3$ , а потім елююється 0.05М  $\text{HNO}_3$  або водою.

Активність  $^{90}\text{Sr}$  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.

## 2.2 Визначання активності $^{90}\text{Sr}$ у прісній воді

Аналіз вмісту радіостронцію у воді у випадку високої питомої активності досить простий. Якщо питома активність  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{90}\text{Y}$ . 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  $^{90}\text{Sr}$  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 кількарізним осадженням гідроокисів або використанням селективних смол.

### 2.3 Визначення активності $^{90}\text{Sr}$ у молоці

Основна проблема, що виникає при визначенні  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{90}\text{Sr}$  в молоці можна умовно розділити на дві великі групи:

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

#### Визначення $^{90}\text{Sr}$ у золі молока

Найбільш простим можна вважати фосфатний метод, який базується на попередньому виділенні з розчину золи молока рівноважного дочірнього ізотопу  $^{90}\text{Y}$  у вигляді фосфорнокислого ітрію. Надалі проводиться очищення  $^{90}\text{Y}$  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 [2], Д2ЕГФК [3], моноізооктіловий ефір метілфос-фонові кислоти [4], краун – ефіри [5].

Для оцінки рівня забрудненості молока по  $^{90}\text{Sr}$  застосовують такий клас синтетичних матеріалів, як іонообмінні смоли [6].

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

В УкрНДІСГР була розроблена методика вимірювання вмісту  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{85}\text{Sr}$ , 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  $^{85}\text{Sr}$  (середній вихід біля 90%). Слід зазначити, що  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{90}\text{Y}$  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 [7]. 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 цей 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 (рН10);
- провести центрифугування на протязі 10хв;

- додати до розчину 20 мл 3М  $\text{HNO}_3$ , 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 3М  $\text{HNO}_3$  і перенести розчин в той же стакан;
- випарити розчин в стакані досуха;
- провести мокре озолення сухого залишку (15 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$  і 5 мл 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ );
- провести озолення залишку в муфельній печі при 550С на протязі 30-60 хв (до того часу поки колір золи не буде білим);
- провести мокре озолення сухого залишку (10-15 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$  і 5 мл 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ );
- розчинити в 10 мл розчину 8 М  $\text{HNO}_3$  -1М  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ;
- провести стандартне виділення стронцію з використанням 3 мл Sr Resin (картриджі 2 мл +1 мл);
- Послідовно промити колонки:
  - 15 мл 8М  $\text{HNO}_3$
  - 5 мл 3М  $\text{HNO}_3$ -0.05М щавлевої кислоти
  - 7 мл 8М  $\text{HNO}_3$
- Вимити Sr 13 мл 0.05М  $\text{HNO}_3$ .

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

#### 2.4 Визначання активності $^{90}\text{Sr}$ у рослинності

При високій питомій активності  $^{90}\text{Sr}$  у рослинності і відсутності інших бета випромінювачів (крім  $^{40}\text{K}$  та  $^{137}\text{Cs}$ ) 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  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{90}\text{Y}$  і підготовки лічильного зразка:**

витримати зразок для на протязі 2 неділь для досягнення рівноваги між  $^{90}\text{Sr}$  та  $^{90}\text{Y}$ ;

перенести зразок в стакан і додати 2М НСІ до повного розчинення осаду;

дати 0.5 мл розчину  $\text{YCl}_3$  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 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 МеВ. 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),  $^{241}\text{Am}$  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.

### 3.1 Базові процедури радіохімічного виділення та аналізу альфа-випромінюючих радіонуклідів

#### 3.1.1 Попередня підготовка проби

Попередня підготовка має на меті гомогенізацію, консервацію проби, а також підготовку її до подальших хімічних процедур.

#### 3.1.2 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  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . У деяких випадках, при нагріванні, плутоній утворює тугоплавкі сполуки, які вимагають обробки фтористоводородною (плавиковою) кислотою або розчинення при сплавленні 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. При визначенні активності ізотопів урану зазвичай в якості мітки застосовується його ізотоп –  $^{232}\text{U}$ , ізотопів плутонію –  $^{242}\text{Pu}$ , для америцію –  $^{241}\text{Am}$ . 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 сплавленням 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 (концентрування), оскільки об'єм проби може складати сотні літрів. Як один із методів концентрування може бути застосоване осадження гідроокисів високовалентних металів (як носій застосовується залізо).

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

### 3.1.3 Хімічне виділення

Методики, які використовуються для розділення і очищення, включають рідинну екстракцію [8], іонообмінну [9] і екстракційну хроматографію [10,11]. 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 ізоотопів плутонію може використовуватися розчин HDEHP (біс(2-етилгексил) фосфорна кислота) в гептані, для ізоотопів урану може використовуватись ТБФ (ефір фосфорної кислоти). Очистка 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 слабкої 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 3M HNO<sub>3</sub>, на відміну від сильноосновних аніонообмінних смол, де максимум поглинання спостерігається в розчинах 8M HNO<sub>3</sub>.

### **UTEVA Spec**

Смола UTEVA в якості нерухомої фази містить діамін амільфосфонат (ДА [АФ]). U (VI) екстрагується нерухомою фазою у вигляді нейтрального нітратного комплексу. Нерухома фаза має селективністю 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.

### **DGA Resin**

Смола містить в якості нерухомої фази може містити ефіри або N,N,N',N'-tetra-n-octyldiglycolamide (DGA Resin, Normal) або N,N,N',N'-tetra-2-ethylhexyldiglycolamide (DGA Resin, Branched).

Основною перевагою смол DGA перед TRU є їх висока спорідненість до тривалентних рідкоземельних елементів і актинідів, таких як. Тривалентні актиніди і рідкоземельні елементи сильно утримуються смолою в розчині HNO<sub>3</sub>, в той час як Fe(III), Na(I), K(I), Mg(II) та інші матричні елементи

вільно проходять через колонку. Тривалентні актиніди та рідкоземельні елементи можуть бути вимиті із колонки з DGA за допомогою розбавленої HCl. Легкі рідкоземельні елементи можуть бути виділені з DGA, Branched з використанням розбавленої (0.01-0.05M) HNO<sub>3</sub>.

Однією з оригінальних можливостей смол TEVA, UTEVA, TRU і DGA є можливість їх комплексного використання. Один і той же розчин пропускають послідовно 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.

Наприклад, з використанням цих селективних смол розроблений експрес метод визначання вмісту Pu та Am-Cm в пробах ґрунту [12]. Радіонукліди відокремлюють і концентрують з 100-200 г зразків ґрунту. Зразки обзолюються при 550°C і радіонукліди вилуговуються із проби кип'ятінням в HNO<sub>3</sub> та HCl. Після такої обробки фільтрат випарюють на плитці досуха і осад сплавляють з NaOH в Zr тиглі (20 хв при 600°C). Актиніди розділяються на з'єднаних послідовно 2-мл картриджах Eichrom із смолами TEVA, TRU та DGA. Рідкоземельні елементи відділяються від Am-Cm з використанням смоли TEVA та тіоціанату амонію. Активність актинідів вимірюють альфа-спектрометричним після мікроосадження фторидів церію на фільтри Eichrom Resolve®. Хімічні виходи методу коливаються від 93-98% для <sup>236</sup>Pu та 85-93% для <sup>243</sup>Am. Підготовка партії з 12 зразків може бути проведена одним оператором за 8 годин.

#### 3.1.4 Приготування джерела для вимірювання

На слідує чому 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 металевий диск і випарюється.

Метод електролітичного осадження дає найкращі результати при виготовленні джерела для альфа-спектрометрії [13]. 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 вдалих 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.

### 3.1.5 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 (рисунок 2.1). 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 покриття вхідного вікна.

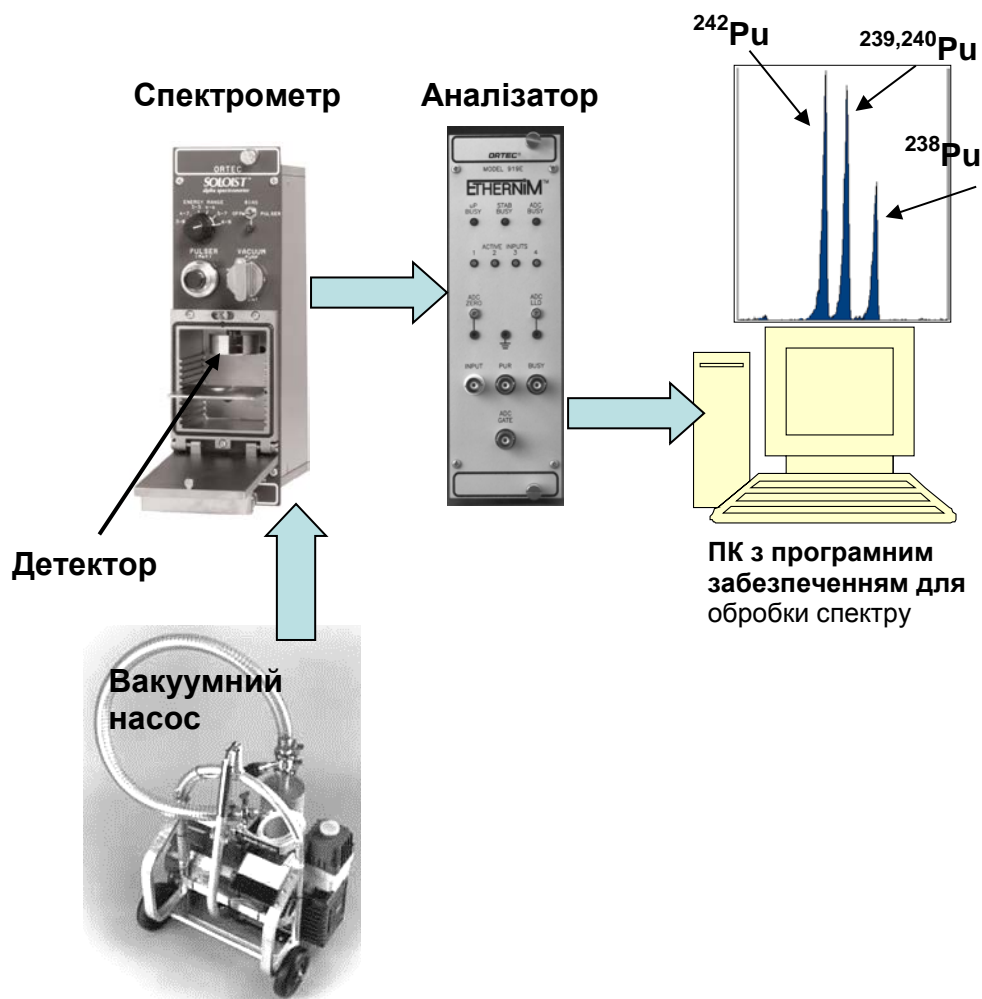


Рисунок-1. Блок-схема типового альфа-спектрометра

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·см<sup>2</sup>), що забезпечує вимірювання активності основних альфа випромінюючих радіонуклідів на рівні 1 мБк.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. ISO 18589-5:2009 Measurement of radioactivity in the environment -- Soil - Part 5: Measurement of strontium 90
2. 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.
3. Butler R.E. // *Anal. Chem.* 1963. Vol. 35, № 13. P. 2069-2071.
4. Ершова З.В., Марков В.К, Цветаева Н.Е. и др. // *Proc. IAEA*. -1972. - Vol. 11.- P. 641.
5. Kimura T., Iwashima K., Ishimori T., Hornada T.// *Anal. Chem.* -1979. -Vol. 51, № 8. -P. 1113-1116.
6. Wade M.A., Seim H.J. // *Anal. Chem.* 1961. № 33. P. 793.
7. 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.
8. 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
9. U.S. Department of Energy, The Procedures Manual of the Environmental Measurements Laboratory, HASL-300, 1999.
10. 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.
11. 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.
12. Sherrod L. Maxwell, “Rapid method for determination of plutonium, americium, and curium in large soil samples,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 275(2), 395-402 (2008).
13. Hallstadius L. A Method for the Electrodeposition of Actinides// *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. -1984. - Vol. 223, №. 2-3, -P. 266-267.