

М. В. Желтоножская, Н. В. Кулич, А. И. Липская, В. И. Николаев, Н. В. Стрильчук

*Институт ядерных исследований НАН Украины, Киев*

## НОВЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОДНОВРЕМЕННОМУ ИЗМЕРЕНИЮ АКТИВНОСТИ $^{90}\text{Sr}$ И $^{137}\text{Cs}$ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Предложена нерадиохимическая методика одновременного измерения активности  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в образцах окружающей среды, основанная на спектрометрическом измерении электронов, сопровождающих распад этих изотопов. Учет вклада в суммарную активность исследуемых образцов из зон с плотностью загрязнения 1 - 5 Ки/км<sup>2</sup> электронов  $^{40}\text{K}$  позволил улучшить точность измерений для образцов мелких грызунов до 15 - 20 % при соотношении  $A(^{137}\text{Cs})/A(^{90}\text{Sr})$  от 2 до 100, для образцов почв до 10 - 15 %, при изменении активности в образцах на четыре порядка. Результаты спектрометрических измерений были подтверждены традиционными радиохимическими исследованиями.

*Ключевые слова:* стронций, цезий, спектрометрические измерения, электроны.

### Введение

Изотопы  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  вносят наибольший вклад в формирование дозовых нагрузок на окружающую среду из всех радионуклидов, выброшенных из разрушенного реактора ЧАЭС и сохранившихся в окружающей среде к настоящему времени. Для оценки их содержания в жидких, газообразных и твердых средах (включая растительные материалы) существует множество стандартных и давно внедренных в практику методических подходов. Так, содержание  $^{137}\text{Cs}$  определяют методами спектрометрии, по  $\gamma$ -излучению дочернего  $^{137\text{m}}\text{Ba}$ . По отношению к  $^{90}\text{Sr}$  применяют различные методы радиохимического выделения радионуклида с последующим измерением на  $\beta$ -радиометрах, реже применяются прямые методы радиометрии, когда оценку осуществляют косвенно по дочернему  $^{90}\text{Y}$  при отсеке с помощью фильтров  $\beta$ -частиц  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{40}\text{K}$ , имеющих меньшую энергию.

Нерадиохимическая методика измерения  $^{90}\text{Sr}$  [1, 2] вполне работоспособна и даже весьма чувствительна, но, к сожалению, требует неоднократных измерений одного и того же объекта с фильтрами различной толщины и различных материалов для выделения  $\beta$ -компоненты  $^{90}\text{Y}$ .  $^{90}\text{Sr}$  находится в равновесии с  $^{90}\text{Y}$ , с учетом этого факта этим методом определяется активность  $^{90}\text{Sr}$ . Существенно выигрывая в стоимости одного такого анализа по сравнению с радиохимическим определением радиостронция, мы все же не достигаем необходимой для работы с большим количеством объектов скорости проведения одного анализа. Кроме того, в случае доминирования  $^{137}\text{Cs}$  в образцах при использовании этого метода очень сложно избавиться от вклада  $\text{K}_\alpha$ -излучения бария. Для достижения необходи-

мой экспрессности и надежности в [1] применялся метод одновременного измерения  $\beta$ - и  $\gamma$ -спектров исследуемого образца. Однако эти измерения всегда разделены во времени, кроме того, измерения стронция отличаются отсутствием оперативности.

Единственным оперативным методом является метод  $\beta$ -спектрометрии  $^{90}\text{Sr}$  по дочернему  $^{90}\text{Y}$ , однако он ориентирован на гомогенные образцы, в которых отсутствуют (либо находятся в незначительном количестве) «мешающие» нуклиды (например,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$ ).

Еще более сложной является ситуация, когда исследователю необходимо оценить содержание  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в живых объектах – у животных. Известны методы прижизненного определения  $^{137}\text{Cs}$  во всем теле организма [3, 4]. Для этого адаптировали  $\gamma$ -спектрометрические комплексы (или счетчики импульсов) и осуществляли их тщательную калибровку, что является вполне достижимой, хотя и не всегда простой задачей. Прижизненные оценки содержания  $^{90}\text{Sr}$  осуществляли в редких случаях, причем не для всего тела животных, а лишь для небольшого ампутированного образца (кончик хвоста или палец мыши), с использованием радиохимии либо радиометрии [5].

Между тем практическое значение создания оборудования и методики, позволяющих прижизненно оперативно и одновременно оценивать и  $^{90}\text{Sr}$ , и  $^{137}\text{Cs}$ , трудно переоценить. Во-первых, это значительно увеличило бы эффективность исследований за счет количества образцов (животных), анализируемых за единицу времени. Во-вторых, позволило бы более корректно сравнивать особенности обмена  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , поскольку речь шла бы о процессах, протекающих в одних и тех же условиях (особях). В-третьих,

© М. В. Желтоножская, Н. В. Кулич, А. И. Липская, В. И. Николаев, Н. В. Стрильчук, 2012

предоставило бы возможность для долговременного радиоэкологического мониторинга животных как в лаборатории, так и на природных участках.

Для решения этих задач нами были проведены экспериментальные исследования и разработана методика, основанная на спектроскопических измерениях. Эта методика успешно работает при широком диапазоне соотношений  $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs} \geq 0,01$  в присутствии природных активностей  $^{40}\text{K}$ . В методике используются пластиковые сцинтилляционные детекторы.

### Методика измерений и результаты

Предлагаемая методика основана на измерении энергетического спектра электронов, сопровождающих распад  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . При распаде  $^{90}\text{Sr}$  испускаются две группы электронов с граничной энергией 0,55 и 2,3 МэВ, а при распаде  $^{137}\text{Cs}$  испускаются электроны с граничной энергией 0,5 МэВ и конверсионные электроны от  $\gamma$  661 кэВ.

Основные проблемы при измерении  $^{90}\text{Sr}$  обусловлены тем, что электроны имеют непрерывный спектр и их пробег в образце напрямую зависит от его плотности.

Теоретически, чем толще слой регистрации электронов в  $\beta$ -детекторе, тем выше его эффективность (а с ней и оперативность оценки  $^{90}\text{Sr}$ ). Однако в присутствии в образце активности, на порядок большей  $^{137}\text{Cs}$ , и повышенного внешнего радиационного фона это увеличивает вероятность регистрации  $\gamma$ -квантов ( $\gamma$ 661 кэВ), комптоновских  $\gamma$ -квантов и, особенно, рентгеновского излучения  $\text{K}_\alpha\text{Ba}$ , что затрудняет анализ  $\beta$ -спектра. Кроме большой примеси  $^{137}\text{Cs}$ , в образцах, отобранных в зонах с плотностью загрязнения 1 - 5 Ки/км<sup>2</sup>, значительный вклад в полный  $\beta$ -спектр начинают вносить электроны  $^{40}\text{K}$  ( $E_{\text{тр}} = 1,3$  МэВ). В таких условиях следует использовать более тонкий детектор, толщина слоя регистрации в котором равнялась бы пробегу  $\beta$ -электронов  $^{90}\text{Y}$ .

Исследования проводились с использованием пластикового сцинтилляционного детектора толщиной около 1 мм и диаметром 76 мм. Для калибровки по эффективности экспериментальных  $\beta$ -спектров были изготовлены стандартные источники  $^{40}\text{K}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  с объемными характеристиками, близкими к экспериментальным образцам.

Обработка экспериментальных спектров проводилась методом их сравнения с калибровочным спектром, т.е. в данном случае со спектрами, полученными на этом же спектрометре с использованием стандартных источников  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  (фантомов). Фантомы были по-

ставлены Государственным предприятием ОНВЦЕБ (г. Одесса) и прошли поверку на ГП «Киевоблстандартметрология». На рис. 1 представлены  $\beta$ -спектры исследуемых образцов.

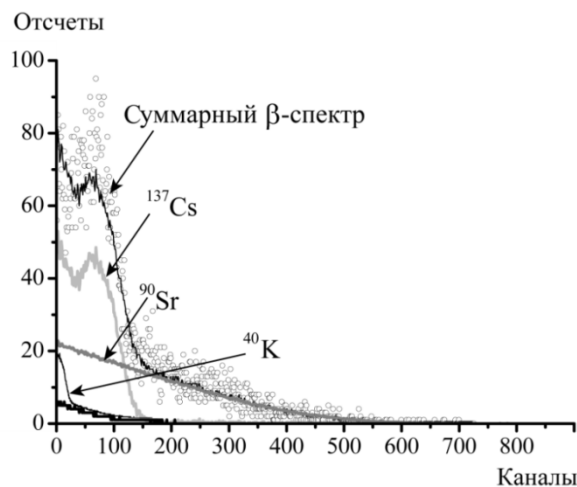


Рис. 1. Фрагмент экспериментального  $\beta$ -спектра.

Спектры калибровочных источников и фона описывались кубическими сплайнами и в дальнейшем использовались для описания экспериментальных спектров. Реализация этого процесса осуществлена в программе Beta+ [1, 2] и происходит следующим образом.

В общем случае при аппроксимации экспериментальных данных  $\{y_i\}$ ,  $1 \leq i \leq i_0$  с помощью функции  $f(i, X)$ , где  $X$  — вектор подгоняемых параметров  $\{X_j\}$ ,  $1 \leq j \leq j_0$  ( $j_0$  — количество подгоняемых параметров), необходимо методом наименьших квадратов минимизировать функционал  $S(X)$ .

$$S(X) = \sum_{i=1}^{i_0} w_i [f(i, X) - y_i]^2, \quad (1)$$

где  $w_i$  — весовые коэффициенты, которые обычно выбираются равными обратному квадрату экспериментальной погрешности.

Для определения минимума функционала производные  $\partial S / \partial X_j$  приравниваются нулю, и полученная система уравнений решается относительно искомых параметров  $X_j$ .

Полученному решению  $X_0$  соответствует минимальное значение функционала  $S(X) = S_0$ . Для определения погрешностей параметров для каждого из них поочередно находится решение уравнения  $S(X_{0j} + \delta X_j, X_j) = S_0 + 1$  относительно  $\delta X_j$ , т.е. определяется, при каком отклонении  $j$ -го параметра от оптимальной величины (при фиксированных остальных параметрах) значение функционала  $S$  увеличивается на 1 по сравнению с минимальным. При этом погрешность параметров будет равна

$$\Delta X_j = \delta X_j \cdot R, \quad (2)$$

где  $R$  – параметр, учитывающий качество подгонки, так называемое « $\chi^2$  на степень свободы».

Процедура обработки  $\beta$ -спектров представлена ниже.

Прежде всего из обрабатываемого спектра и спектров калибровочных источников, каждый из которых состоит из  $i_0$  каналов с числом отсчетов  $N_i$  в  $i$ -м канале,  $1 \leq i \leq i_0$ , измеренных в течение живого времени  $t_j$ , вычитается спектр фона (с учетом живых времен), индекс  $j$  соответствует: 0 – обрабатываемому спектру, 1 – калибровочному спектру  $^{137}\text{Cs}$ , 2 – калибровочному спектру  $^{90}\text{Sr}$ , 3 –  $^{40}\text{K}$ :

$$y_{j,i} = N_{j,i} - t_j/t_{фон} \cdot N_{фон,i}, \quad (3)$$

где  $1 \leq i \leq i_0$ ,  $0 \leq j \leq 3$ .

В результате вычитания получаются «чистые» калибровочные спектры  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  и спектр анализируемого образца. Последний содержит неизвестные активности  $^{137}\text{Cs}$ ;  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{40}\text{K}$ , а также небольшую примесь других активностей, например  $\gamma$ -нуклиды рядов тория и урана.

Для компенсации этой примеси добавляется квадратичный фон

$$S(a, b, c) = \sum_{i=i_1}^{i_2} w_i \left[ \sum_{j=1}^2 b_j \cdot (y_{j,i} + (y_{j,i+1} - y_{j,i}) \cdot c \cdot i) + \sum_{k=0}^2 a_k i^k - y_i \right]^2. \quad (6)$$

В результате его минимизации определяются интересующие нас параметры  $b_j$  – относительные активности  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Для получения абсолютной активности  $A$  нужно умножить их на активность калибровочных источников и учесть соотношение живых времен:

$$A_j = b_j \cdot \beta_j \cdot t_0/t_j, \quad (7)$$

где  $\beta_j$  – активность соответствующего фантома.

Таким образом, с учетом всего вышеизложенного программа Beta+ нами была модернизирована в программу BetaFit.

В радиобиологии данный метод удовлетворительно работает для животных мелких размеров (массой тела до 40 - 50 г), хотя неопределенность, связанная с топографией скелета, размерами тела и условиями, в которых проводятся измерения, остается. Поэтому, работая с очередной принципиально новой по анатомии группой организмов, следует проводить предварительную оценку отклонения результатов  $\beta$ -спектрометрии  $^{90}\text{Sr}$  от результатов радиохимии.

В отношении неживых объектов (почва, растительность), предварительно и тщательно гомогенизированных,  $\beta$ -спектрометрия  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$

$$a = \sum_{k=0}^2 a_k i^k. \quad (4)$$

Еще одна поправка вносится в связи с тем, что при достаточно длительной работе оборудования усиление спектрометра может немного измениться и калибровка по энергии в спектрах проб и калибровочных спектрах может отличаться, т.е.  $i$ -му каналу в калибровочном спектре будет соответствовать энергия  $E_0$ , а в обрабатываемом спектре –  $(1 + c) \cdot E_0$ , где  $c$  – малая поправка. Для учета этого эффекта калибровочные спектры модифицируются следующим образом. В соответствии  $i$ -му каналу обрабатываемого спектра ставится  $\hat{i}$ -й канал калибровочных спектров,  $\hat{i} = (1 + c) \cdot i$ . Очевидно, в общем случае  $\hat{i}$  не является целым. Поэтому число отсчетов калибровочного спектра в  $\hat{i}$ -м канале определяется методом линейной интерполяции:

$$y_i \approx y_{i_0} + (y_{i_0+1} - y_{i_0}) \cdot (i - i_0), \quad (5)$$

$i_0$  – целая часть от  $\hat{i}$ .

При выделении в обрабатываемом спектре области каналов от  $i_1$  до  $i_2$  функционал приобретает вид:

возможна вне зависимости от размера образца. Но здесь также существует задача корректного учета самопоглощения  $\beta$ -электронов в зависимости от массы и плотности образца. В лабораторных условиях эта задача решается измерением  $\gamma$ -спектра образца на  $\gamma$ -спектрометре с детектором из сверхчистого германия с бериллиевым окном. Благодаря спектрам, полученным на таком детекторе, процесс самопоглощения электронов можно контролировать по самопоглощению характеристического излучения  $^{137\text{m}}\text{Ba}$ . Такое характеристическое излучение возникает в связи с тем, что около 10 % ядер  $^{137}\text{Cs}$  распадается посредством процесса внутренней конверсии  $M_4$   $\gamma$ -перехода на К-оболочке с последующим излучением рентгеновских квантов  $K_x$  с энергией 32 - 38 кэВ. Поскольку проникающая способность такого излучения примерно соответствует проникающей способности электронов с энергией 3 - 4 МэВ [6], самопоглощение наиболее жестких  $\beta$ -частиц  $^{90}\text{Y}$  будет примерно таким же, как и для характеристического излучения бария. Коэффициент поглощения для всего  $\beta$ -спектра легко вычислить, исходя из значения характеристического излучения бария.

Однако не во всех лабораториях есть такие спектрометры, тем более невозможно это делать в полевых условиях. Поэтому при работе в полевых условиях для оценки самопоглощения в неживых объектах нами разработана методика, основанная на смещении пика конверсионных электронов  $\gamma_{661}$  кэВ. Средняя энергия этих электронов  $\bar{E}_K = 630$  кэВ. В зависимости от потерь на ионизацию происходит смещение этого пика [7]. Смещение описывается формулой

$$d/\rho = 0,5 \cdot E - 0,1, \quad (8)$$

где  $d$  – пробег электронов, г/см<sup>2</sup>;  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $E$  – энергия электронов, МэВ. Измерив энергию этих электронов в фантоме цезия и сравнив ее с реальным положением в изучаемом образце, определяется поправка на самопоглощение в реальном образце от фантома. Естественно, что эта поправка будет различной для разных типов детекторов и материала фантома. Поэтому желательно, чтобы плотность ( $\rho$ ) фантома и реальных образцов не сильно отличались, т.е. для образцов растений и животных необходимо использовать фантом с плотностью, близкой 1, а для проб почвы с плотностью, близкой к плотности изучаемого типа почв. Проведенные исследования показали, что в этом случае поправка на самопоглощение ( $\Delta A$ , %) определяется формулой

$$\Delta A = 0,16 \cdot (E_\phi - E) \cdot A, \quad (9)$$

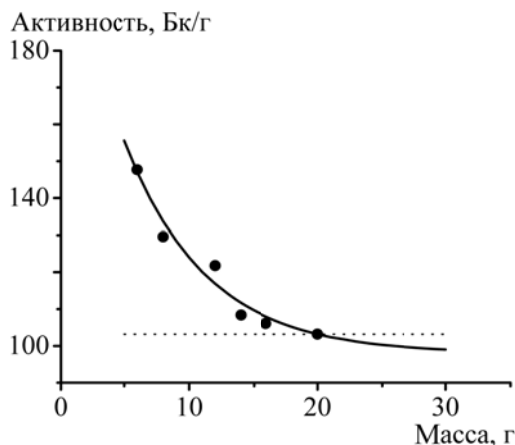


Рис. 2. Зависимость результата оценки удельной активности  $^{90}\text{Sr}$  от массы тела (размеров) животного.

Такое же сравнение результатов измерений  $^{90}\text{Sr}$  в образцах почвы показало полное совпадение в пределах 10 - 15 %, при изменении активности в образцах на четыре порядка. Отметим, что это улучшение погрешностей по сравнению с ранее проведенными исследованиями произошло, в основном, за счет учета активностей  $^{40}\text{K}$ . Без учета активности этого изотопа расхождение

где  $A$  – активность  $^{137}\text{Cs}$ ;  $E_\phi$  – энергия конверсионного пика в фантоме, кэВ;  $E$  – энергия конверсионного пика в реальном спектре, кэВ.

Очевидно, что степень самопоглощения электронов  $^{90}\text{Y}$  в теле мелких особей будет отличаться в зависимости от массы особей. Тщательные измерения образцов с одной и той же удельной активностью  $^{90}\text{Sr}$  показали, что вылет  $\beta$ -электронов и, соответственно, вероятность их регистрации резко возрастает с уменьшением массы тела животного (рис. 2).

Основными объектами, которые изучались нами, были различные виды мышей. Активность  $^{90}\text{Sr}$  у мышей определяли по формуле

$$A(^{90}\text{Sr}) = A^{\text{экл}}(^{90}\text{Sr})/K, \quad (10)$$

где поправка  $K$  на массу тела ( $m$ ) определялась из полуэмпирического выражения

$$K = 0,95 + 1,24e^{-\frac{m}{6,3}}. \quad (11)$$

Константы были получены подгонкой к измеренным активностям.

На рис. 3. приведен сравнительный анализ, выполненный на мелких мышевидных грызунах массой тела от 14 до 45 г с удельной активностью  $^{137}\text{Cs}$  от 1 до 400 Бк/г. Установлено, что результаты  $\beta$ -спектрометрии согласовываются с данными радиохимического анализа в пределах 15 - 20 %, причем соотношение  $A(^{137}\text{Cs})/A(^{90}\text{Sr})$  было от 2 до 100.

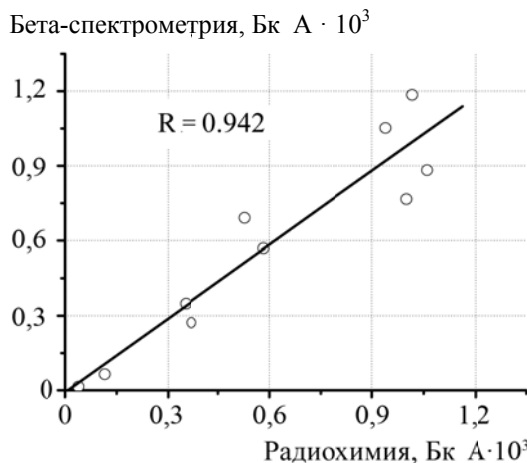


Рис. 3. Сравнение результатов определения активности  $^{90}\text{Sr}$  в мышах.

увеличивалось в среднем до 30 %, а для образцов почвы, где активности  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{40}\text{K}$  были соизмеримы, – до 100 % (см., например [8]).

Таким образом, разработанная методика учитывает физико-химическое состояние исследуемых объектов и нестабильность работы электронных систем в полевых условиях. Это обеспечивает повышение точности измерений и на-

дежность работы спектрометров. Такая методика позволяет поводить исследования концентрации  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в различных объектах при изменении соотношения  $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$  от 1 до 100 с погрешностью не хуже 20 %.

В заключение выражаем благодарность И. Н. Вишневному и В. А. Желтоножскому за полезные дискуссии и замечания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bondarkov M.D., Maximenko A.M., Zheltonozhsky V.A. Nonradiochemical technique for  $^{90}\text{Sr}$  measurement // Proc. of the Int. Cong. "The Radioecology-Ecotoxicology of Continental and Estuarine Environments", ECORAD 2001: (3 - 7 Sept. 2001). - Aix-en-Provence, France, 2002. - Radioprotection colloques. - Vol. 37 (C1). - P. 927 - 931.
2. Бондарьков М.Д., Гацук С.П., Желтоножский В.А. и др. Об измерении  $^{90}\text{Sr}$  нерадиохимическими методами // Научные и технические аспекты международного сотрудничества в Чернобыле. - 2001. - Вып. 3. - С. 424 - 427.
3. Moss R., Horrill A.D. Metabolism of radiocesium in red grouse // J. Environ. Radioactivity. - 1996. - Vol. 33 (1). - P. 49 - 62.
4. Richmond C.R. Retention and Excretion of Radionuclides of the Alkali Metals by Five Mammalian Species // Health Physics. - 1980. - Vol. 38. - P. 1111 - 1153.
5. Ильенко А.И. Материалы по биологическому действию загрязнения поверхности почвы радиоактивным стронцием-90 на популяцию полевков // Экология млекопитающих и птиц. - М.: Наука, 1967. - С. 126 - 132.
6. Browne E., Firestone R.B. Table of Radioactive Isotopes / Ed. by V. S. Shirley. - Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1986.
7. Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия / Под. ред. К. Зигбана. - М.: Атомиздат, 1969. - Вып. 3. - 674 с.
8. Липская А.И., Желтоножская М.В., Кулич Н.В. и др. Поведение радионуклидов в лесных экосистемах, прилегающих к 30-км зоне ЧАЭС // Наукові праці. Серія «Техногенна безпека». - 2012. - Т. 185, вип. 173. - С. 59 - 65.

**М. В. Желтоножська, Н. В. Кулич, А. І. Липська, В. І. Ніколаєв, М. В. Стрільчук**

#### НОВІ МЕТОДИЧНІ ПІДХОДИ ДО ОДНОЧАСНОГО ВИМІРЮВАННЯ АКТИВНОСТІ $^{90}\text{Sr}$ І $^{137}\text{Cs}$ В ОБ'ЄКТАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Запропоновано нерадіохімічну методику одночасного вимірювання (визначення) активності  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{137}\text{Cs}$  у зразках навколишнього середовища, яка базується на спектрометричному вимірюванні електронів, що супроводжують розпад цих ізотопів. Урахування внеску в сумарну активність електронів  $^{40}\text{K}$  в досліджуваних зразках дало змогу суттєво покращити точність вимірювання зразків дрібних гризунів до 15 - 20 % при співвідношенні активності  $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$  від 2 до 100, для зразків ґрунтів до 10 - 15 %, при зміні активності в зразках на чотири порядки. Результати спектрометричних вимірювань було підтверджено традиційними радіохімічними дослідженнями.

*Ключові слова:* стронцій, цезій, спектрометричні вимірювання, електрони.

**M. V. Zheltonozhka, N. V. Kulich, A. I. Lypska, V. I. Nikolaev, M. V. Strilchuk**

#### NEW METHODOLOGICAL APPROACHES TO THE SIMULTANEOUS MEASUREMENT OF THE $^{90}\text{Sr}$ AND $^{137}\text{Cs}$ ACTIVITY IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

Nonradiochemical method of measurement of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  activity in environmental samples is proposed. This method is based on spectrometrical investigation of electrons accompanied the decay of the  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$ . Accounting for the contribution to the total activity of the samples from the zones with the density of the contamination 1 - 5  $\text{Ku}/\text{km}^2$  the  $^{40}\text{K}$  electrons allowed to improve the accuracy of the measurements for the samples of small rodents up to 15 - 20 % (the ratio of A ( $^{137}\text{Cs}$ )/A ( $^{90}\text{Sr}$ ) was from 2 to 100), for samples of soil up to 10 - 15 % (the change of activity in these samples was ten thousand times). The results of the spectrometric measurements were confirmed by the traditional radiochemical research.

*Keywords:* strontium, cesium, spectrometrical measurements, electrons.

Надійшла 17.10.2012

Received 17.10.2012