



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Физико-
технологический
институт**

**Т. А. НЕДОБУХ
А. В. ВОРОНИНА
А. С. КУТЕРГИН**

ОСНОВЫ РАДИОХИМИИ И ДОЗИМЕТРИИ

Учебно-методическое пособие

Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Т. А. Недобух
А. В. Воронина
А. С. Кутергин

ОСНОВЫ РАДИОХИМИИ И ДОЗИМЕТРИИ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методическим советом УрФУ
для студентов, обучающихся по направлениям подготовки
18.03.01 — Химическая технология,
18.05.02 — Химическая технология материалов
современной энергетики,
22.03.01 — Материаловедение и технология материалов

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2015

УДК 544.54:539.1.074 (075.8)
ББК 24.13 я73+31.42 я73
Н42

Рецензенты:

Е. В. Поляков, д-р хим. наук, зам. директора Института химии твердого тела УрО РАН;

А. Н. Медведев, канд. техн. наук, зам. директора по инновациям ИПЭ УрО РАН

Научный редактор — канд. хим. наук, доц. **А. В. Воронина**

Недобух, Т. А.

Н42 Основы радиохимии и дозиметрии : учеб.-метод. пособие / Т. А. Недобух, А. В. Воронина, А. С. Кутергин. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. — 136 с.

ISBN 978-5-7996-1319-8

Учебно-методическое пособие освещает основные вопросы, связанные с физическими основами радиохимии, особенностями поведения систем, в которых имеются или возникают радионуклиды, а также смежные проблемы, связанные с источниками ионизирующих излучений и их применением. Учебно-методическое пособие может быть полезно при освоении теоретических курсов и при выполнении лабораторных работ. Пособие сформировано таким образом, что может использоваться при изучении ряда спецкурсов для студентов физических специальностей и проведении практических и лабораторных занятий у студентов разного уровня подготовки.

Библиогр.: 12 назв. Рис. 20. Табл. 31.

УДК 544.54:539.1.074 (075.8)
ББК 24.13 я73+31.42 я73

ISBN 978-5-7996-1319-8

© Уральский федеральный
университет, 2015

РАЗДЕЛ 1

Взаимодействие ионизирующих излучений с веществом

Проходя через вещество, ядерное излучение взаимодействует с атомами (молекулами), электронами и ядрами. Характер взаимодействия зависит от вида излучения, его энергии, а также от свойств поглощающего вещества. Взаимодействие заряженных частиц и γ -квантов с ядрами существенно только при высоких энергиях и больших потоках частиц или γ -квантов. Поэтому энергия излучения расходуется главным образом на взаимодействие с электронами (в частности, со связанными электронами — в этом случае говорят о взаимодействии излучения с атомами или молекулами среды).

Различают два типа взаимодействия — **упругое** и **неупругое**. При упругом взаимодействии сумма кинетических энергий взаимодействующих частиц (или фотонов и частиц) не изменяется, происходит лишь перераспределение энергии между участниками взаимодействия. При неупругом взаимодействии сумма кинетических энергий участников взаимодействия уменьшается, так как часть кинетической энергии переходит в другие формы (энергию возбуждения, энергию разрыва связей и т. п.) и в конечном счете рассеивается в виде теплоты и длинноволнового излучения.

Заряженные частицы (α , β) непосредственно оказывают сильное ионизирующее действие на вещество, в котором распространяется излучение. Взаимодействие γ -квантов со средой приводит к образованию относительно небольшого числа первичных электронов (в некоторых случаях и позитронов), которые вызывают дальнейшую ионизацию среды. Поэтому γ -излучение часто называют косвенно ионизирующим. Ионизирующее действие излучения характеризуется **линейной ионизацией** — числом пар ионов, образуемых частицей или γ -квантом на единицу длины пути.

Заряженные частицы, в том числе испускаемые радионуклидами, при движении в веществе теряют свою энергию в основном вследствие неупругих кулоновских столкновений с атомами. Столкновения приводят к ионизации и возбуждению электронных оболочек атомов, а сами частицы, потеряв таким образом энергию, рано или поздно останавливаются. Кроме торможения в веществе частицы высоких энергий могут участвовать в неупругих ядерных взаимодействиях, хотя вероятность этих процессов гораздо меньше вероятности взаимодействия частиц с электронными оболочками атомов среды.

При прохождении α -частиц через вещество их энергия расходуется главным образом на взаимодействие с электронами атомов и молекул среды, что приводит к ионизации и возбуждению атомов или молекул. Альфа-частицы обладают большой **линейной ионизацией** — в среднем они создают в воздухе примерно $4 \cdot 10^4$ пар ионов на 1 см пути. Альфа-частицы данной энергии проходят в веществе практически одинаковые расстояния. В этом случае вследствие статистического характера процесса торможения разброс данных при наблюдении составляет 3–4 относительных процента. Удельная потеря энергии (следовательно, и удельная ионизация) будет увеличиваться к концу пробега, т. к. скорость α -частицы наиболее резко будет падать на последних участках ее пути.

Пробегом α -частиц называется длина траектории (трека) в данном веществе. Треки α -частиц обычно прямолинейны. Это связано с тем, что масса α -частицы примерно в 7000 раз больше массы электрона. Взаимодействуя с электронами среды, α -частицы получают импульс, который слишком мал, чтобы заметно отклонить их от прямолинейного пути. В качестве характеристики проникающей способности α -частиц используют обычно значение среднего пробега α -частиц в веществе R_{cp} . **Проникающая способность** α -частиц мала. Их средние пробеги в воздухе при нормальных условиях не превышают 10 см.

Электроны и позитроны, двигаясь в веществе, теряют свою энергию не только вследствие ионизации, но и радиационных потерь (тормозного излучения в соответствии с законами электродинамики). Причина испускания тормозного излучения — резкое торможение (отрицательное ускорение) в поле ядра. При этом спектр тормозного излучения простирается от нуля до значения максимальной кинетической энергии электрона, которую тот имел до начала торможения. Потери энергии на тормозное излучение пропорциональны кинетической энергии электрона и квадрату атомного номера поглощающего материала Z^2 . В свинце, например, потери энергии на тормозное

излучение становятся равны потерям на ионизацию при начальной энергии электронов $E = 10$ МэВ.

Для электронов и позитронов средних энергий (типичные β -частицы радиоактивного распада) основная составляющая потерь энергии будет складываться за счет процессов ионизации и возбуждения атомов. Тормозные потери будут пренебрежимо малыми. Непрерывный характер энергетического спектра β -излучения, ярко выраженное рассеяние и относительно широкая удельная ионизация приводят к тому, что разные β -частицы пробегают в веществе разные расстояния.

Линейная ионизация, создаваемая β -частицами, примерно в 1000 раз меньше линейной ионизации α -частиц такой же энергии. В связи с этим β -частицы обладают значительно большей проникающей способностью. При взаимодействии с электронами поглощающего вещества β -частицы легко рассеиваются. Их действительные траектории оказываются в 1,5–4 раза больше толщины поглощающего слоя. Для того чтобы подчеркнуть совместную роль процессов поглощения и рассеяния в уменьшении числа β -частиц с ростом толщины поглотителя, обычно говорят об ослаблении β -излучения веществом. Проникающую способность β -излучения характеризуют значением максимального пробега β -частиц R_{\max} . **Максимальный пробег** определяется как минимальная толщина поглотителя, при которой полностью задерживаются β -частицы с начальной энергией, равной максимальной энергии β -спектра.

Механизм взаимодействия γ -квантов с веществом имеет иной характер, чем механизм взаимодействия заряженных частиц. К потере энергии γ -излучения приводят различные процессы: фотоэффект, комптоновское рассеяние и образование пар электрон-позитрон. Относительный вклад каждого из трех рассмотренных процессов в ослабление излучения изменяется в зависимости от энергии γ -квантов и атомного номера вещества поглотителя. Число заряженных частиц, непосредственно образующихся при ослаблении γ -излучения веществом в результате трех указанных процессов, крайне мало. Линейная ионизация, создаваемая γ -квантами, приблизительно в $5 \cdot 10^4$ раз меньше линейной ионизации от α -частиц и в 50 раз меньше линейной ионизации от β -частиц такой же энергии; соответственно и проникающая способность γ -излучения будет выше.

1.1

Идентификация β -излучающих радионуклидов
путем анализа кривых ослабления1. Закономерности ослабления β -излучения

Кривая ослабления моноэнергетических электронов приближенно следует линейному закону. Спектр β -излучения является непрерывным. В результате сложения множества кривых ослабления, соответствующих моноэнергетическим электронам с энергиями от нулевой до максимальной энергии β -спектра (E_{\max}), можно получить кривую ослабления β -частиц, подобную приведенной на рис. 1.1.

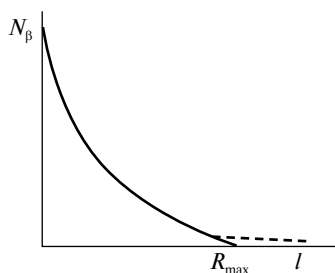


Рис. 1.1. Кривая ослабления β -излучения в линейном масштабе:

R_{\max} — максимальный пробег β -частиц; пунктиром показана экспоненциальная функция

Для экспериментального получения кривых ослабления между β -радиоактивным препаратом и детектором, регистрирующим излучение, помещают поглотитель различной толщины. Вид зависимости соответствует приведенной на рис. 1.1.

На среднем участке кривые ослабления β -частиц приблизительно следуют экспоненциальному закону. Форма начальных участков кривых зависит от расстояния между источником излучения и детектором ядерных частиц, что определяется рассеянием β -частиц. При относительно больших толщинах поглотителя наблюдается отклонение от экспоненциальной зависимости, поскольку β -излучение имеет конечный пробег в веществе.

Экспоненциальная зависимость для ослабления β -излучения может быть записана в виде

$$I = I_0 \exp(-\mu' l), \quad (1.1)$$

где I_0 и I — число частиц, падающих на поглотитель и проходящих через него (или число частиц, измеряемое детектором в единицу времени в отсутствие и при наличии поглотителя соответственно);

l — толщина поглотителя, см; μ' — линейный коэффициент ослабления, см^{-1} . Значение коэффициента μ' зависит от максимальной энергии излучения и от свойств поглощающего материала (в первом приближении только от числа электронов n в единице объема поглотителя).

Для того чтобы снять зависимость коэффициента ослабления μ' от свойств поглотителя, вводят понятие массового коэффициента ослабления. Для одного и того же β -излучателя, но различных поглощающих веществ, значения массовых коэффициентов ослабления оказываются близкими.

Таким образом, можно преобразовать экспоненциальную зависимость

$$I = I_0 \exp(-\mu' d), \quad (1.2)$$

где $d = l\rho$ — массовая толщина, $\text{г}/\text{см}^2$; $\mu = \mu'/\rho$ — массовый коэффициент ослабления, $\text{см}^2/\text{г}$; ρ — плотность материала поглотителя, $\text{г}/\text{см}^3$.

При толщинах поглотителя, не превышающих $0,3R_{\max}$, экспоненциальный закон ослабления выполняется с точностью 10–15 %, при $d > 0,3R_{\max}$ наблюдаются систематические отклонения от экспоненциальности.

Слоем половинного ослабления β -излучения $d_{1/2}$ называют толщину поглотителя, снижающую вдвое начальное (за вычетом фона) число частиц. Слой половинного ослабления связан с массовым коэффициентом ослабления $d_{1/2} = \ln 2 / \mu$.

Поглощающую способность различных веществ обычно характеризуют величиной максимального пробега и массовыми коэффициентами ослабления, определенными для алюминия. Значения массовых коэффициентов ослабления β -излучения, слоя половинного ослабления и максимальных пробегов в зависимости от энергии β -частиц сведены в табл. 1.1, что позволяет решить как прямую задачу (определить степень ослабления β -излучения в зависимости от толщины поглотителя различной природы и найти толщину слоя полного поглощения), так и обратную (определив массовый коэффициент ослабления, найти энергию β -частиц и провести идентификацию радионуклида).

Для идентификации радионуклида необходимо получить зависимость скорости счета от толщины поглотителя и представить полученные результаты в полулогарифмических координатах. Если вид зависимости представляет собой прямую, то это свидетельствует о том,

что источник содержит β -излучатель с простым спектром, характеризующимся одним значением максимальной энергии. В результате обработки прямой можно найти массовый коэффициент ослабления (слой половинного ослабления) и по таблице определить соответствующее значение E_{\max} .

Таблица 1.1

**Максимальные пробеги, слой половинного ослабления
и массовые коэффициенты ослабления β -излучения в алюминии**

Максимальная энергия β -излучения, МэВ	R_{\max} , мг/см ²	$d_{1/2}$, мг/см ²	μ , см ² /г
0,01	0,16	0,1	6930
0,02	0,70	0,3	2310
0,05	3,9	0,8	866
0,10	14	1,8	385
0,20	42	3,9	178
0,30	76	7,0	99
0,40	115	11,7	59
0,50	160	17,5	40
0,60	220	24	29
0,70	250	30	23
0,80	310	37	19
0,90	350	45	15
1,00	410	53	13
1,25	540	74	9,4
1,50	670	97	7,1
1,75	800	119	5,8
2,0	950	140	5,0
2,50	1220	173	4,0

Если определяемый радионуклид имеет сложный спектр, т. е. испускаются β -частицы с различной максимальной энергией, то кривые ослабления будут иметь вид ломаной (при значительном различии в энергии), а для идентификации радионуклида необходимо принимать во внимание все найденные значения энергии β -частиц (рис. 1.2). Анализ полученной зависимости начинают с участка 2, соответствующего β -частицам с $E_{\max}(2) > E_{\max}(1)$. Определяют $\mu(2)$ и соответствующую ему $E_{\max}(2)$. Затем в суммарной зависимости (3) выделяют составляющую, соответствующую ослаблению β -частиц с $E_{\max}(1)$, и определяют $\mu(1)$ и соответствующую ему $E_{\max}(1)$. Ясно, что в сложном спектре β -излучения корректно можно определить только E_{\max} , имеющую наибольшее значение. Путем исследования ос-

лабления β -излучения вообще нельзя анализировать сложные схемы распада, включающие несколько групп β -частиц с близкими значениями максимальных энергий.

Затем необходимо по справочникам найти радионуклиды, имеющие близкое значение энергии β -частиц. Проанализировав схему распада и принимая во внимание выход частиц данной энергии на распад, период полураспада, а также привлекая дополнительные методы (γ -спектрометрию), можно идентифицировать неизвестный радионуклид. Характеристики некоторых β -излучающих радионуклидов приведены в табл. 1.2.

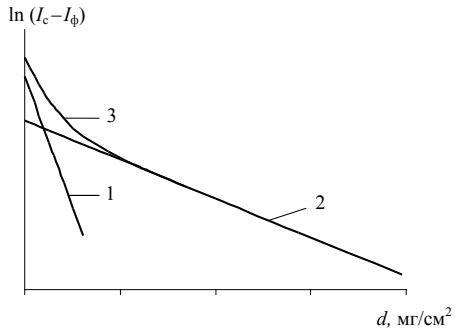


Рис. 1.2. Зависимость скорости счета препарата от толщины поглотителя для двух различных энергий β -частиц в полулогарифмических координатах

Таблица 1.2

Ядерно-физические характеристики радионуклидов

Изотопы	$T_{1/2}$	$E_{\beta \text{ макс}}$, МэВ	E_{γ} , МэВ
Na-24	15 ч	1,392 (100 %)	1,37 (100 %) 2,75 (99,8)
Si-31	2,6 ч	1,480 (100)	—
K-40	$1,27 \cdot 10^9$ лет	1,314 (89,3)	1,4608 (10,7)
Sr-89	50,5 дн.	1,463 (100)	—
Sr-90, Y-90	28,5 года 64 ч	0,546 (100) 2,274 (100)	—
Cs-137, Ba-137m	30 лет 2,52 мин	0,512 (94,1) 1,174 (5,9) 0,642 (7,78) конв.	0,6616 (84,6)

2. Практическое задание

1. Получите у преподавателя закрытый источник, содержащий β -излучающие радионуклиды.

2. Получите алюминиевые пластинки различной толщины. Рассчитайте массовую толщину пластинок каждого вида d_i , мг/см^2 , определив массу и площадь одной из пластинок.

3. Определите фон торцевого детектора I_{ϕ} , имп/100 с.

4. Получите кривые ослабления β -излучения: для этого измерьте скорость счета образца без пластинок, затем между окошком детектора и источником β -излучения установите заданное число (n) алюминиевых пластинок, начиная с самых тонких, и измерьте скорость счета образца с заданным количеством пластинок I_c , имп/мин. Результаты измерений занесите в таблицу. Рассчитайте массовую толщину поглотителя $d = \sum_j d_j \cdot n_j$, где d_j и n_j — массовая толщина и число пластинок каждого вида; истинную скорость образца ($I_c - I_{\phi}$) и значение естественного логарифма $\ln(I_c - I_{\phi})$. Результаты расчетов также занесите в таблицу (табл. 1.3). Максимальное количество пластинок определяется постоянством регистрируемой скорости счета, равной скорости счета фона. Следует плотно прижимать алюминиевые экраны к окошку детектора, чтобы расстояние между счетчиком и экраном было меньше, чем между экраном и источником излучения. Это нужно для предотвращения влияния отраженного излучения.

Таблица 1.3

Зависимость скорости счета источника β -излучения от толщины поглотителя

№ п/п	n	d , г/см ²	I_c , имп/100 с	$\ln(I_c - I_{\phi})$	$\ln I^*$
1	0				
2	1				
3	2				
...					

5. Постройте кривые ослабления в координатах « $\ln(I_c - I_{\phi}) - d$ ».

6. Выделите прямолинейные участки.

Если найден один прямолинейный участок, то обработайте экспериментальные данные методом наименьших квадратов, найдите коэффициенты регрессии и определите массовый коэффициент ослабления. Рассчитайте слой половинного ослабления $d_{1/2}$ и по таблицам (табл. 1.1) найдите значение максимальной энергии β -частиц E_{\max} .

Два (или более) прямолинейных участка свидетельствуют о том, что при β -распаде испускаются частицы с различной E_{\max} (рис. 1.2). Первый участок (1) соответствует преимущественно мягкой (сумме мягкой и жесткой компоненты), а второй (2) — более жесткой составляющей β -излучения. Сначала обработайте экспериментальные данные, соответствующие второму участку, найдите значение массового коэффициента поглощения и соответствующую E_{\max} (2). Затем экстраполируйте кривую ослабления, полученную на втором участке,

к оси ординат. Далее по разности скоростей счета (исходной I_i и экстраполированной I_i') найдите истинную скорость счета, соответствующую мягкой β -компоненте I^* . Рассчитайте значение $\ln I^*$, внесите его в таблицу. Построив зависимость « $\ln I^* - d$ » (рис. 1.2, кривая 1), рассчитайте коэффициенты регрессии, найдите соответствующее значение E_{\max} (1).

7. Проведите идентификацию неизвестного β -излучателя по энергии β -частиц, учитывая его схему распада и период полураспада.

3. Вопросы для самоконтроля

1. Опишите внутриядерные процессы, происходящие при β -превращениях: β^- -распад (испускание ядром электрона), β^+ -распад (испускание позитрона) и электронный захват.
2. Рассмотрите механизмы взаимодействия β -излучения с веществом.
3. Запишите экспоненциальную формулу для ослабления β -частиц. Определите границы ее корректного использования.
4. Линейный и массовый коэффициенты ослабления. Слой половинного ослабления. От чего зависит линейный коэффициент ослабления, от чего зависит массовый коэффициент ослабления?
5. Методы определения максимальной энергии β -излучения по кривым ослабления.
6. Идентификация радионуклидов методом ослабления для смеси β -излучателей с резко отличающимися значениями максимальной энергии.

1.2

Взаимодействие γ -излучения с веществом

1. Закономерности ослабления γ -излучения

Различают три основных механизма взаимодействия электромагнитного излучения (в том числе и гамма-излучения) с веществом: фотоэффект, эффект Комптона и образование квантом электромагнитного поля в электрическом поле атома пары «электрон+позитрон».

При фотоэффекте вся энергия фотона $h\nu$ поглощается атомом и затем передается связанному электрону, который вылетает с энергией $E_e = E_\phi - E_c$ (E_ϕ — первоначальная энергия фотона, E_c — энергия связи электрона). Процесс фотоэффекта невозможен при взаимодействии фотона со свободным (не связанным с атомом) электроном. Этот процесс особенно существен для «тяжелых» веществ, где он преимущественно протекает даже при высоких энергиях гамма-квантов. В «легких» веществах фотоэффект становится заметен только при небольших энергиях гамма-квантов.

В общем случае с ростом энергии фотонов вклад этого эффекта быстро убывает и при значениях E_ϕ порядка нескольких МэВ более вероятным процессом становится упругое рассеяние фотонов свободными электронами (или слабосвязанными, если можно пренебречь влиянием связи атомных электронов с ядром). В этом случае взаимодействие фотона и электрона можно описать просто как столкновение двух частиц. Это наблюдается при так называемом эффекте Комптона. Фотон при столкновении с электроном передает ему часть своей энергии и отклоняется при этом на некоторый угол от своего первоначального направления. Электрон, получив импульс, приходит в движение под углом, отличным от 0, к тому же направлению. Вероятность эффекта Комптона пропорциональна Z/E_ϕ и медленно уменьшается с ростом $E_\phi = h\nu_0$.

Если энергия фотонов гамма- или рентгеновского излучения превысит $2m_0c^2$ (здесь m_0 — масса покоя электрона, c — скорость света в вакууме), то в этом случае в поле ядра возможно образование пары электрон-позитрон. Вероятность процесса образования пар пропорциональна $Z^2 \cdot \ln 2 \cdot E_\phi$. Возникновение электрон-позитронной пары возможно только при соблюдении неравенства $E_\phi \geq 2m_0c^2 = 1,02$ МэВ. Позитрон, возникший в паре с электроном, может испустить тормозной фотон, а после замедления с большой вероятностью будет аннигилировать в веществе (взаимодействуя с электроном) с испусканием двух фотонов, энергия которых равна 0,511 МэВ, если аннигиляция происходит в состоянии покоя. Если вторичный фотон сам имеет энергию, превышающую $2m_0c^2$, то процесс повторяется снова и т. д.

На рис. 1.3 показаны области энергии γ -квантов, в которых преобладает тот или иной процесс поглощения фотонов. Фотоэлектрическое поглощение оказывается основным видом взаимодействия при прохождении γ -квантов малой энергии через вещество, состоящее из атомов с большим Z . При прохождении γ -излучения любой энергии через вещество, содержащее атомы с малыми Z , основным процессом ослабления будет комптоновское рассеяние. Коэффициент

образования пар составляет значительную долю в суммарном коэффициенте ослабления для γ -излучения высокой энергии и поглощающих веществ с высоким Z .

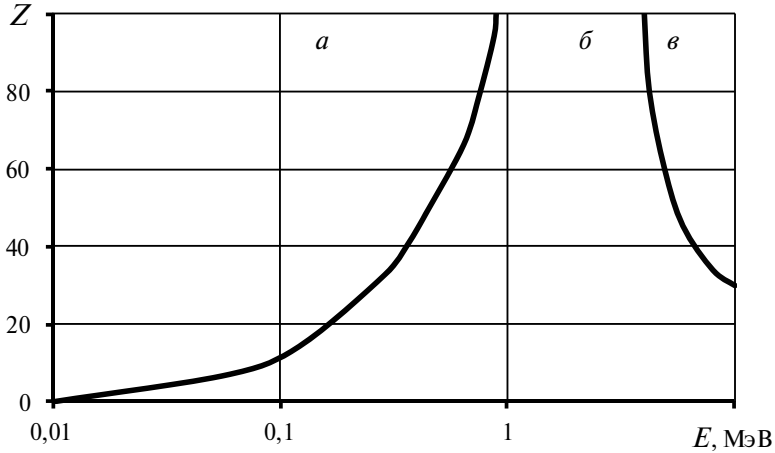


Рис. 1.3. Роль различных процессов поглощения γ -кванта:

a — область преобладания фотоэффекта; *б* — область преобладания комптон-эффекта; *в* — область преобладания эффекта образования пар

Таким образом, узкий пучок фотонов гамма- или рентгеновского излучения, проходя через вещество, ослабляется вследствие рассеяния, которое осуществляется в соответствии с энергией каждого фотона и природой поглощающего вещества по механизмам, обсужденным выше (фотоэффект, эффект Комптона и образование электрон-позитронных пар).

Потеря энергии и изменение числа γ -квантов при прохождении параллельного (узкого) пучка через вещество происходит в соответствии с экспоненциальным законом:

$$I = I_0 e^{-\mu' l} \text{ или } I = I_0 e^{-\mu d}, \quad (1.3, 1.4)$$

где μ' — линейный, см^{-1} , μ — массовый коэффициенты ослабления γ -излучения, $\text{см}^2/\text{г}$, $\mu = \mu'/\rho$.

Коэффициент ослабления представляет собой сумму коэффициентов фотоэлектрического поглощения τ , комптоновского рассеяния σ и образования пар χ . Например, для линейного коэффициента

ослабления: $\mu' = \tau' + \sigma' + \chi'$. Зависимость этих коэффициентов от энергии γ -излучения для поглотителя из свинца показана на рис. 1.4.

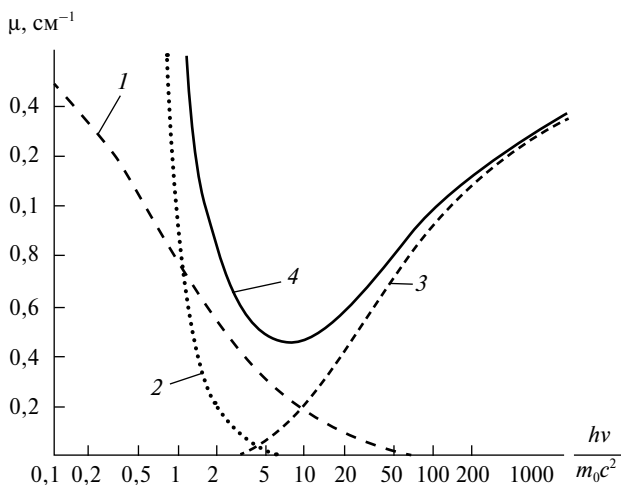


Рис. 1.4. Зависимость линейных коэффициентов ослабления γ -излучения в свинце от энергии γ -излучения:

1 — поглощение γ -лучей за счет комптон-эффекта; 2 — поглощение γ -лучей за счет фотоэффекта; 3 — поглощение γ -лучей за счет образования пар электрон-позитрон; 4 — суммарная кривая

Кривая ослабления γ -излучения в линейных координатах аналогична β -излучению, однако конечного пробега в веществе для γ -излучения не существует. Поэтому проникающую способность γ -излучения характеризуют слоем половинного ослабления ($l_{1/2}$ или $d_{1/2}$) или связанным с ней значением коэффициента ослабления:

$$\mu' = 0,693/l_{1/2}. \quad (1.5)$$

Изучая ослабление γ -квантов в зависимости от толщины поглотителя, можно определить линейный (или массовый) коэффициент ослабления, но дальнейшее определение энергии γ -излучения может быть некорректным, поэтому для идентификации радионуклидов обычно используют методы γ -спектрометрии.

2. Практическое задание

1. Получите у преподавателя два закрытых источника ^{137}Cs и ^{60}Co . Основные характеристики излучателей приведены в табл. 2.2.

2. Получите 5 пластин свинца толщиной 3 мм и 10 пластин железа толщиной 1,5 мм каждая.

3. Определите фон сцинтилляционного детектора $I_{\text{ф}}$, имп/10 с. Все измерения (фона и далее) проведите не менее 5 раз. Рассчитайте сред-

нее значение $\bar{I}_{\text{ф}} = \frac{\sum_{i=1}^N I_{\text{ф}i}}{N}$, где N — число измерений.

4. Получите кривые ослабления γ -излучения: для этого измерьте скорость счета образца без поглотителя, затем между окошком детектора и источником γ -излучения установите заданное число (n) пластин и измерьте скорость счета образца с заданным количеством пластин I_{ci} , имп/10 с. Для формирования узкого пучка используйте коллиматор. Результаты измерений занесите в таблицу, принимая во внимание, что толщина поглотителя $l = l_1 \cdot n$, где l_1 — толщина одной пластины. Сформируйте 4 таблицы для двух источников излучения и двух поглотителей. Рассчитайте среднюю скорость счета; истинную скорость $\bar{I} = (\bar{I}_c - \bar{I}_{\text{ф}})$ и значение ее натурального логарифма $\ln \bar{I}$. Результаты расчетов также занесите в таблицу.

Таблица 1.4

Зависимость скорости счета источника γ -излучения от толщины поглотителя

№ п/п	n	l , см ⁻¹	I_i , имп/10 с			$\bar{I}_c = \frac{\sum_{i=1}^N I_{ci}}{N}$, имп/10 с	$\ln \bar{I}$
			1	...	N		
1	0						
2	1						
3	2						
...	...						

5. Постройте кривые ослабления в координатах « $\ln \bar{I} - l$ ».

6. Обработайте полученные зависимости, приведите уравнения линейной регрессии, определите линейные коэффициенты ослабления γ -излучения, рассчитайте массовые коэффициенты ослабления. Результаты расчетов представьте в виде таблиц 1.5, 1.6.

Таблица 1.5

Зависимость линейных коэффициентов ослабления μ' (см^{-1}) от энергии γ -излучения и вида поглотителя

Поглотитель Изоотоп, E_γ , МэВ	Pb	Fe

Таблица 1.6

Зависимость массовых коэффициентов ослабления и слоя половинного ослабления от энергии γ -излучения и вида поглотителя

Поглотитель Изоотоп, E_γ , МэВ	Pb		Fe	
	μ , $\text{см}^2/\text{г}$	$d_{1/2}$, $\text{г}/\text{см}^2$	μ , $\text{см}^2/\text{г}$	$d_{1/2}$, $\text{г}/\text{см}^2$

7. Сделайте вывод о зависимости массового коэффициента ослабления и слоя половинного ослабления от энергии γ -излучения и вида поглотителя.

3. Вопросы для самоконтроля

1. Рассмотрите механизмы взаимодействия γ -излучения с веществом.
2. Запишите экспоненциальную формулу для ослабления γ -излучения.
3. Линейный и массовый коэффициенты ослабления. От чего зависит линейный коэффициент ослабления, от чего зависит массовый коэффициент ослабления?
4. Прокомментируйте отличия закономерностей ослабления γ -излучения от закономерностей ослабления β -излучения.

РАЗДЕЛ 2

Элементы радиометрии и спектрометрии ядерных излучений

Под регистрацией излучения понимают получение качественной и количественной информации об излучении радиоактивных ядер, содержащихся в исследуемом объекте. Регистрация излучения позволяет решить ряд задач: установить присутствие радиоактивных атомов, определить тип и энергию излучения, найти содержание радиоактивных атомов в образце и других. Основу любого метода регистрации составляет взаимодействие излучения с веществом. Методы регистрации можно классифицировать в зависимости от того, какой именно эффект взаимодействия используется. Различают:

- а) ионизационные методы, которые основаны на ионизирующем действии излучения;
- б) сцинтилляционные методы, в основе которых лежит способность ряда материалов превращать энергию ядерных излучений в энергию фотонов светового излучения;
- в) автордиографические методы, в которых используются химические реакции в фотоэмульсиях, протекающие под действием излучения исследуемого образца.

Кроме перечисленных, существуют и другие способы регистрации излучения, пригодные для решения специальных задач.

Радиометрия представляет собой одну из основных областей измерительной техники, связанной с радиоактивностью и ионизирующими излучениями. В ее задачу входит создание методов и средств измерения количественных характеристик радиоактивных источников излучения и полей, создаваемых этими источниками. Устройства, которые предназначены для измерения количественных характеристик источников и полей ионизирующих излучений (активности, потока, плотности потока), называются радиометрами.

Спектрометрия ионизирующих излучений занимается измерением и анализом энергетических спектров ионизирующих излучений преимущественно для решения задач качественного и количественного анализа.

Регистрацию излучения проводят при помощи соответствующих детекторов, имеющих различные области применения и возможности, но все они имеют общие особенности, свойственные измерению активности, которые следует учитывать при организации каждой измерительной процедуры.

В детектор, как правило, попадает не все излучение исследуемого радиоактивного препарата, а только какая-то его часть. Доля излучения, не зарегистрированная детектором, зависит от геометрического расположения препарата относительно детектора, от поглощения излучения в самом препарате и на пути между препаратом и детектором и других причин. К тому же не все излучение, попавшее в детектор, будет обязательно зарегистрировано. Поэтому для перехода от показаний прибора, полученных при регистрации излучения исследуемого препарата и отнесенных к единице времени (т. е. от регистрируемой активности или скорости счета), к числу актов распада, происшедших в препарате за единицу времени (т. е. к абсолютной активности препарата), используют **коэффициент регистрации** K_p (или коэффициент счетности $K_{сч}$). Связь между абсолютной активностью препарата A и его регистрируемой активностью I (скоростью счета) определяется формулой

$$I = K_p A. \quad (2.1)$$

Расчет коэффициента регистрации часто связан с большими трудностями. Для практических целей значение коэффициента регистрации K_p определяют по следующей формуле:

$$K_p = I_3/A_3, \quad (2.2)$$

где K_p — коэффициент регистрации исследуемого радионуклида, имп/расп; I_3 , имп/с — регистрируемая скорость счета эталона с активностью A_3 , Бк. Активность должна быть пересчитана на момент измерения.

Кроме того, существует ряд требований к эталонному источнику, которые должны соблюдаться для корректного определения коэффициента регистрации. Основные требования — это радионуклидный состав (желательно тот же, что и в исследуемом образце), физико-химическое состояние пробы, состав матрицы, строгое соблюдение условий измерения.

Приближенное значение коэффициента регистрации (счетности) можно получить и не имея эталонного препарата определяемого радионуклида, если есть эталон другого радионуклида с похожей схемой распада (тот же тип излучения и близкие значения энергий). В результаты измерений вносят только поправки на схему распада, если они существенны.

Фон и разрешающее время регистрирующего прибора являются основными факторами, ограничивающими соответственно минимальное и максимальное значение скорости счета, которое может быть зарегистрировано с желаемой точностью.

Фоном называют показания прибора в отсутствие исследуемых источников излучения. Фон счетчика в общем случае обусловлен: космическим излучением, самопроизвольными разрядами в счетчике (ложные импульсы), наличием радиоактивных веществ в материале счетчика, радиоактивным загрязнением рабочих помещений, присутствием радионуклидов в воздухе и др. От уровня фона зависит предел обнаружения излучения с помощью данного счетчика: чем меньше фон, тем ниже предел обнаружения. Определение фона проводят при тех же условиях, что и измерение радиоактивного препарата. Можно ввести следующие обозначения: I_c — скорость счета препарата с фоном; I_ϕ — скорость счета фона; тогда истинная скорость счета

$$I = I_c - I_\phi. \quad (2.3)$$

Разрешающим временем счетчика или регистрирующей установки в целом называют минимальный промежуток времени между двумя последовательными импульсами, которые регистрируются раздельно. Общее разрешающее время регистрирующего устройства определяется разрешающим временем того из блоков, для которого оно максимально. Разрешающее время определяет максимальное значение активности, которое может быть зарегистрировано с сохранением постоянства K_p (рис. 2.1).

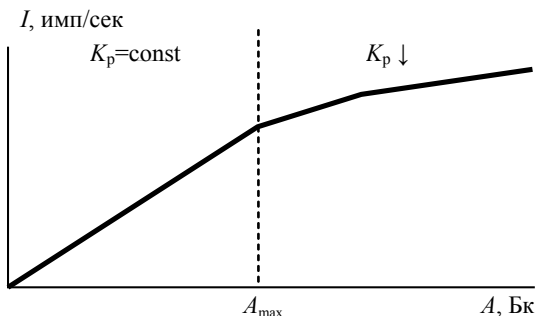


Рис. 2.1. Зависимость коэффициента регистрации от активности

2.1

Рабочая характеристика счетчиков ионизирующих излучений

1. Регистрация ионизирующих излучений

В основе всех методов регистрации лежит принцип измерения того или иного физического эффекта, являющегося следствием превращения кинетической энергии ионизирующей частицы в другой вид энергии. Из всех видов детекторов наибольшее распространение в радиохимии и радиоаналитике получили два: ионизационные и сцинтилляционные. В лабораторной работе предусмотрено знакомство с двумя наиболее распространенными детекторами — счетчиком Гейгера — Мюллера (представитель газовых ионизационных детекторов) и сцинтилляционным счетчиком. В связи с этим рассмотрим их основные особенности.

Счетчики Гейгера — Мюллера работают в области напряжений, обеспечивающих газовое усиление от 10^4 до 10^9 в результате ударной ионизации и процессов фотоэффекта. Амплитуда импульса в данной области напряжений перестает зависеть от числа первично образующихся ионов и, следовательно, от энергии регистрируемых частиц. Счетчики Гейгера — Мюллера особенно удобны для регистрации β -частиц, обладающих непрерывным спектром энергий. Счетчик Гейгера — Мюллера прост, дешев и надежен; столь же простой является и регистрирующая аппаратура, но разрешающая способность этих счетчиков относительно невысока. Так называемое «мертвое время» (время после регистрации импульса, в течение которого счетчик не реагирует на новые акты ионизации, происходящие внутри него) составляет около 10^{-4} с. Поэтому скорость счета при измерении активности препарата ограничивается $(3-6) \cdot 10^3$ имп/мин — при этих условиях не требуется введения специальных поправок на «мертвое время».

Для удовлетворительной работы счетчиков необходимо, чтобы любая ионизирующая частица возбуждала в счетчике только один импульс, и регистрирующее устройство должно срабатывать на каждый возникающий в детекторе импульс. Если эти условия выполнены, то число импульсов, регистрируемых в единицу времени от одного и того же радиоактивного препарата (так называемая скорость счета), остается постоянным в некоторой области напряжений, пода-

ваемых на счетчик. Эта область напряжений и является рабочей областью счетчика.

Для нахождения рабочей области напряжений снимают счетную характеристику счетчика — зависимость скорости счета импульсов от приложенного напряжения, используя препарат с постоянной активностью. Типичная счетная характеристика газового счетчика приведена на рис. 2.2.

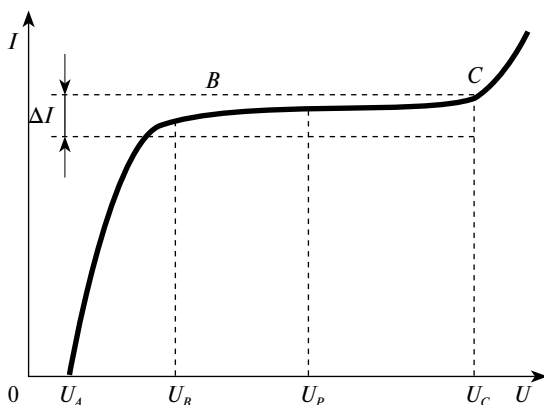


Рис. 2.2. Типичная счетная характеристика газового счетчика

В точке U_A , соответствующей началу счета, начинается регистрация импульсов. Область, отвечающую напряжениям $U_B U_C$, называют плато счетной характеристики. Регистрируемая скорость счета в области плато может несколько увеличиваться с ростом напряжения на счетчике, что объясняется появлением ложных импульсов, образующихся, например, за счет эмиссии вторичных электронов с катода. Поэтому в области плато счетная характеристика часто имеет небольшой наклон. Количественно наклон плато счетной характеристики (ΔI , %) оценивают по формуле

$$\Delta I = \frac{\Delta I / I}{\Delta U} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где ΔI — увеличение скорости счета при изменении напряжения на счетчике на ΔU , В. Счетная характеристика тем лучше, чем больше плато по протяженности (ΔU) и чем меньше его наклон. Длина плато и его наклон зависят от того, в каком режиме работает счетчик, и от его конструктивных особенностей. У лучших счетчиков наклон

плато практически отсутствует, а протяженность плато достигает 400–500 В. Рабочее напряжение U_p , при котором ведут измерение на счетчике, рекомендуется выбирать в середине плато или в первой трети плато, при условии стабильного напряжения на электродах счетчика.

В основе работы сцинтиляционного детектора лежит способность некоторых материалов (сцинтилляторов) преобразовывать энергию ядерных излучений в фотоны — кванты видимого или ультрафиолетового светового излучения. Световые импульсы возникают в сцинтилляторе только под действием заряженных частиц. При регистрации γ -квантов возникновение светового импульса обусловлено электронами, образующимися в сцинтилляторе по механизму фотоэффекта (фотоэлектроны), комптоновского рассеяния (комpton-электроны) и образования пар электрон-позитрон. Для регистрации излучения чаще всего используют монокристаллы; это гарантирует одинаковость энергетического перехода атомов в возбужденное состояние, что является следствием пропорциональности между силой вспышки и энергией, потерянной частицей. Для повышения дефектности сцинтилляционных кристаллов в них обычно вводят специальные добавки — активаторы.

При регистрации с помощью сцинтилляционного счетчика α - и β -частиц число фотонов в каждом световом импульсе прямо пропорционально энергии, которую частица израсходовала в детекторе. Таким образом, если полный пробег частиц уложился в сцинтилляторе, то световой импульс будет прямо пропорционален полной энергии частиц. Тот факт, что в сцинтилляторах интенсивность отдельного светового импульса пропорциональна энергии ядерной частицы или γ -кванта, позволяет широко использовать такие детекторы в приборах, предназначенных для определения энергии радиоактивных излучений (в ядерной спектроскопии).

В сцинтилляционных детекторах для подсчета сцинтилляций используют фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Использование ФЭУ дает возможность провести регистрацию отдельных световых импульсов, вызванных прохождением через сцинтиллятор α - и β -частицы или γ -кванта. Общий коэффициент усиления электронного потока в ФЭУ достигает 10^5 – 10^6 .

Одно из достоинств сцинтилляционных счетчиков — малое разрешающее время, которое значительно ниже, чем у любых газовых счетчиков. Разрешающее время сцинтилляционных счетчиков в целом зависит от продолжительности высвечивания фотонов и времени пролета электронов через ФЭУ, обычно не превышает 10^{-6} с, а в отдельных случаях достигает 10^{-9} с.

При использовании сцинтилляционных детекторов следует считаться с наличием темнового тока ФЭУ. **Темновым током** называют ток, протекающий в цепи ФЭУ при отсутствии световых импульсов, падающих на фотокатод.

Фон сцинтилляционного счетчика обусловлен, во-первых, теми же факторами, что и у газовых счетчиков: космическим излучением, самопроизвольными разрядами в счетчике (ложные импульсы), наличием радиоактивных веществ в материале счетчика, радиоактивным загрязнением рабочих помещений, присутствием радионуклидов в воздухе и др.; во-вторых — наличием ложных импульсов, обусловленных темновым током ФЭУ; в-третьих — существованием в ряде сцинтилляторов явления послесвечения. Действие всех этих факторов, а также высокая эффективность сцинтилляционных счетчиков к излучениям разных типов приводит к тому, что фон сцинтилляционных счетчиков, как правило, намного выше, чем у газовых счетчиков.

Как видно из рис. 2.3, уже при сравнительно небольших напряжениях, подаваемых на ФЭУ, фактором, в основном определяющим общий фон сцинтилляционного счетчика, является темновой ток.

В качестве счетной характеристики детекторов этого типа целесообразно рассматривать зависимость скорости счета препарата без фона I от напряжения на ФЭУ.

Вид счетной характеристики сцинтилляционного счетчика зависит от материала и размера сцинтиллятора, а также от типа регистрируемого излучения, поэтому в одних случаях на счетной характеристике сцинтилляционных счетчиков плато может быть экспериментально обнаружено, в других случаях плато нет. При наличии плато счетной характеристики выбор рабочего напряжения не представляет трудности: как и в случае газовых счетчиков, рекомендуется устанавливать рабочее напряжение, соответствующее середине плато. В случае отсутствия плато иногда оптимальными считают такие условия регистрации (в частности, такое напряжение на ФЭУ), при которых достигает максимума функция $I^2/I_{\text{ф}}$. Напряжение, соответствующее максимуму полученной кривой, принимают за рабочее.

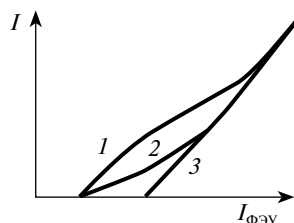


Рис. 2.3. Зависимость скорости счета импульсов радиоактивного препарата с фоном (1), фона (2) и теплового шума (3) от напряжения на ФЭУ

2. Практическое задание

Работа заключается в снятии рабочей характеристики, определении рабочего напряжения и определении коэффициента счетности установки (счетчик Гейгера — Мюллера или сцинтилляционный) и активности неизвестного препарата. Тип счетчика, комплект измерительной аппаратуры, начальное напряжение и его шаг сообщаются преподавателем

1. Ознакомьтесь с устройством приборов. Получите у преподавателя закрытые источники ионизирующих излучений.

2. Снимите рабочую характеристику детектора. Установите начальное напряжение и с заданным шагом снимите зависимость скорости счета от напряжения. Исследуя сцинтилляционный счетчик, при каждом значении напряжения измеряйте как скорость счета фона (I_{ϕ}), так и скорость счета препарата с фоном (I_c). Результаты измерений внесите в таблицу (табл. 2.1), для газоразрядного детектора заполните столбцы 1–3, для сцинтилляционного детектора заполните столбцы 1–4.

3. На основании этих данных для газоразрядного счетчика постройте зависимость « $I_c — U$ », определите рабочую область и ее характеристики, выберите рабочее напряжение. Для сцинтилляционного детектора рассчитайте I , а также сформируйте функцию I^2/I_{ϕ} . Результаты расчета занесите в таблицу. Постройте зависимости I_c , I_{ϕ} и I от напряжения U , а также « $I^2/I_{\phi} — U$ ». Выберите рабочее напряжение.

Таблица 2.1

Определение рабочего напряжения детектора

№ п/п	U , В	I_c , имп/мин	I_{ϕ} , имп/мин	I , имп/мин	I^2/I_{ϕ}
1	2	3	4	5	6

4. Получите у преподавателя препарат известного радионуклида неизвестной активности и эталонный источник. При выбранном рабочем напряжении проведите измерение скорости счета фона, эталона и источника с неизвестной активностью. Все измерения проведите не менее трех раз, рассчитайте среднее значение. Определите коэффициент счетности и рассчитайте абсолютную активность радионуклида в источнике, выразив ее в Бк.

3. Вопросы для самоконтроля

1. Назовите параметры, характеризующие счетную характеристику. Каким образом они определяют качество счетчика?
2. Отметьте особенности счетной характеристики счетчиков Гейгера — Мюллера.
3. Отметьте особенности счетной характеристики сцинтилляционных счетчиков.
4. Что такое фон? Чем определяется величина фона для газоразрядных и сцинтилляционных детекторов?
5. Что такое коэффициент счетности (регистрации)? От каких характеристик он зависит? Методы его определения.
6. Как определить абсолютную активность с помощью счетчиков ионизирующих излучений?

2.2

Спектрометрия ионизирующих излучений

1. Основные задачи и методы спектрометрии

Спектрометрия ионизирующих излучений является разделом экспериментальной ядерной физики, занимающимся измерением и анализом энергетических спектров ионизирующих излучений. Под энергетическим спектром понимается распределение по энергии ионизирующих частиц или квантов фотонного излучения.

В том случае, когда речь идет о моноэнергетическом излучении, сопровождающем радиоактивный распад (α -, γ -излучение, электроны конверсии, характеристическое рентгеновское излучение и др.), энергетический спектр позволяет непосредственно определять эту энергию. Когда излучение имеет непрерывное распределение по энергии (например, при β -распаде), оно характеризуется максимальной или средней энергией. Эти энергетические характеристики также определяются по энергетическому спектру.

В зависимости от решаемых задач измерение энергетических спектров ионизирующих излучений преследует разные цели. К первой группе относятся те задачи, которые традиционно решаются в ядерной

спектроскопии: определение или уточнение ядерно-физических характеристик различных радионуклидов, и в первую очередь таких, как энергия, относительная и абсолютная интенсивности излучения, сопровождающие радиоактивный распад. Полученные данные используется при построении или уточнении схем распада радионуклидов. Другая группа задач связана с решением многочисленных практических вопросов, которые в большинстве случаев сводятся к качественному и количественному определению радионуклидов в различных объектах. Эта группа задач привела к возникновению самостоятельного раздела измерений — прикладной спектрометрии ионизирующего излучения. Между ядерной спектроскопией и прикладной спектрометрией имеется много общего в части используемой аппаратуры, методов анализа спектров, оценки погрешности измерений и т. д.

Существует несколько методов измерений энергетического распределения заряженных частиц и фотонного излучения, основанных на разных принципах регистрации. Наибольшее распространение нашли ионизационный и сцинтилляционный методы.

В спектрометрии α -излучения и других тяжелых заряженных частиц использование сцинтилляторов ограничено монокристаллами, а также кристаллическими осадками ZnS (Ag). Обычно применяют тонкие монокристаллы с целью уменьшения фона от β - и γ -излучения. В β -спектрометрии возможности сцинтилляторов весьма ограничены в первую очередь из-за сильного отражения электронов от поверхности сцинтилляторов. Особенно это характерно для неорганических кристаллов. Поэтому предпочтение отдается органическим кристаллам — антрацену и стильбену. В некоторых случаях используются жидкие сцинтилляторы, например для измерения спектра низкоэнергетических β -излучателей (^3H , ^{14}C , ^{35}S).

Наиболее перспективным оказалось применение сцинтилляторов в спектрометрии γ -излучения. Чаще всего используются кристаллы NaI (Tl) и CsI (Tl). При измерении спектров γ -излучения высоких энергий получили применение жидкие сцинтилляторы, поскольку на их основе можно создать детекторы больших размеров.

Ионизационный метод основан на измерении ионизационного эффекта, возникающего в чувствительном объеме детектора при взаимодействии с ним ионизирующего излучения. Для всех ионизационных детекторов, работающих в спектрометрическом режиме, должно выполняться условие: пробег заряженных частиц полностью укладывается в чувствительной области. Только в этом случае существует прямая связь между амплитудой выходного сигнала и энергией частицы. Спектрометры с ионизационными камерами преимуще-

ственно используются для измерения энергетического распределения α -излучения. Спектрометр с пропорциональным счетчиком применяется в β -спектрометрии, а также в спектрометрии рентгеновского и низкоэнергетического γ -излучения. Спектрометры с поверхностно-барьерными кремниевыми детекторами используются преимущественно в спектрометрии α -излучения. Спектрометры с кремниевыми диффузионно-дрейфовыми детекторами измеряют α -спектры, а также спектры рентгеновского и низкоэнергетического γ -излучения. Германиевые детекторы позволили создать γ -спектрометры, обладающие высокими техническими параметрами. Из рассмотренных спектрометров наиболее широкое практическое применение получили спектрометры со сцинтилляционными и полупроводниковыми детекторами.

2. Основные параметры спектрометров

Фиксируемые детектором импульсы от квантов разных энергий усиливаются линейным усилителем и попадают в амплитудный анализатор, который сортирует импульсы по амплитудам и направляет в соответствующие каналы. В каждый канал попадают импульсы с амплитудой от V до $V + \Delta V$, V , соответствующие частицам или фотонам с энергией от E до $E + \Delta E$. Величина ΔV (или соответствующая ей величина ΔE) называется **шириной канала**.

Число импульсов в каждом канале подсчитывается электронным регистратором. Процесс обработки (измерения амплитуды импульса и записи его в соответствующий канал) занимает конечное время, и при большой входной нагрузке амплитудный анализатор перестает работать в режиме реального времени, что заключается в подчете «мертвого времени». Эффект «мертвого времени» τ_m заключается в том, что спектрометрический тракт не будет регистрировать сигнал, поступающий на вход анализатора, если в этот момент в нем не завершилось преобразование предыдущего сигнала (обычно время преобразования составляет примерно 40 мкс). Поэтому фактическое время измерения будет определяться не текущим временем τ , а так называемым живым временем $\tau_j = \tau - \tau_m$. Следовательно, в формуле при расчете скорости счета в пике полного поглощения должно быть учтено τ_j . Все современные спектрометры имеют режим живого времени, и в этом режиме должно производиться измерение спектров.

Распределение импульсов по амплитудам, получаемое на спектрометрах при регистрации заряженных частиц или фотонов, получило название **аппаратурного спектра**.

Каждой моноэнергетической группе частиц или квантов фотонного излучения будет соответствовать свой аппаратный спектр, вид которого определяется типом регистрируемого излучения, типом используемого спектрометра и его характеристиками, условиями измерения и т. д. Аппаратурный спектр, получаемый при регистрации моноэнергетических частиц или фотонного излучения, называется аппаратурной линией данного спектрометра. На рис. 2.4 показан аппаратурный спектр α -излучения.

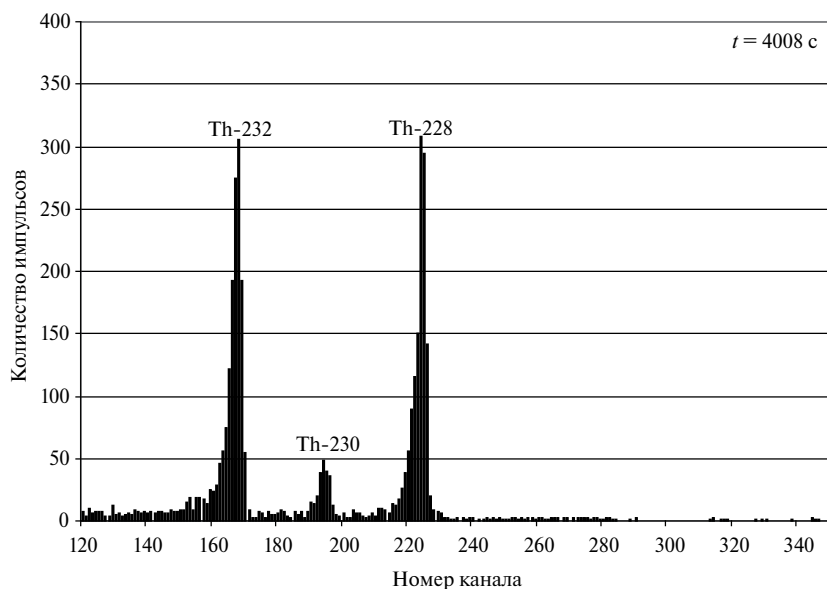


Рис. 2.4. α -спектр естественных изотопов тория

Аппаратурная линия состоит из двух основных компонентов: амплитудного распределения с явно выраженным максимумом и непрерывного распределения со стороны меньших энергий, расположенного слева от максимума. Первый компонент соответствует полной потере энергии заряженной частицы в чувствительной области детектора. Поэтому он получил название **пика полного поглощения (ППП)**. Второй компонент является следствием процессов, приводящих к частичной потере энергии заряженными частицами вне чувствительной области детектора, а также неполным сбором носителей заряда в детекторе.

Еще более сложный вид аппаратурной линии наблюдается у γ -спектрометров, причем для разных энергетических диапазонов

ее вид будет различен. На рис. 2.5 приведены гипотетические аппаратные спектры моноэнергетического γ -излучения.

В первом примере (а) $E_\gamma < 2m_0c^2$. Здесь правый максимум есть пик полного поглощения (ППП), так как он обусловлен полным поглощением энергии γ -излучения в чувствительной области детектора за счет фотоэффекта и многократного комптоновского рассеяния с последующим фотопоглощением. Распределение импульсов, находящееся слева от ППП, обусловлено регистрацией комптоновских электронов, образующихся при взаимодействии γ -излучения энергии E_γ с веществом чувствительной области детектора. Оно представляет собой протяженный континуум с максимальной энергией E_K , которая связана с энергией регистрируемого γ -излучения E_γ соотношением $E_K \approx 0,8 \cdot E_\gamma$.

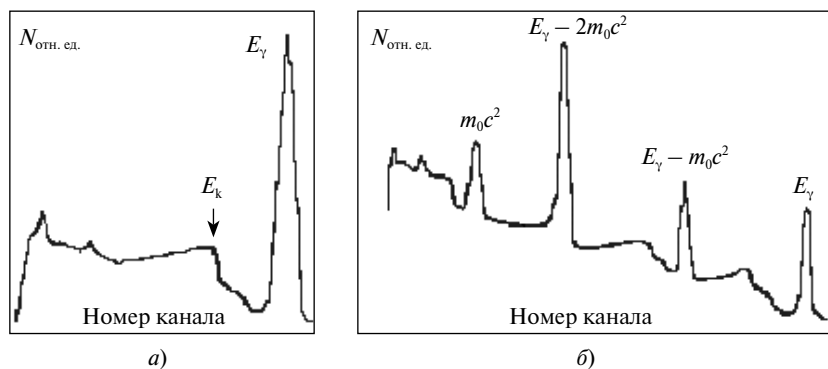


Рис. 2.5. Аппаратурная линия γ -спектрометра с ионизационным детектором: а — $E_\gamma < 2m_0c^2$; б — $E_\gamma > 2m_0c^2$

Аппаратурная линия γ -спектрометра при регистрации моноэнергетических фотонов, энергия которых удовлетворяет условию $E_\gamma > 2m_0c^2$, приведена на рис. 2.5, б. Здесь наряду с ППП имеются еще три пика, соответствующие фотонам с энергией $E_\gamma - m_0c^2$, $E_\gamma - 2m_0c^2$ и m_0c^2 . Эти пики являются следствием процесса взаимодействия γ -излучения с веществом чувствительной области детектора путем образования электронно-позитронных пар. В этом процессе фотон исчезает, образуя позитрон с кинетической энергией E_k^+ и электрон с кинетической энергией E_k^- . На образование пары позитрон-электрон требуется затратить энергию $2m_0c^2$. Позитрон и электрон при своем движении в чувствительной области детектора теряют свою кинетическую энергию на ионизацию среды. Позитрон, потерявший кинетическую

энергию, затем аннигилирует, испуская два фотона с энергией $m_0 c^2$ (511 кэВ) каждый. В том случае, когда эти фотоны полностью теряют энергию в чувствительной области детектора за счет фотоэффекта и многократного комптоновского взаимодействия, можно говорить о том, что исходный квант за счет перечисленных процессов полностью потерял свою энергию и импульс от него регистрируется в ППП. Таким образом, ППП в этом случае формируется не только за счет фотоэффекта и комптоновского многократного рассеяния, но и за счет эффекта образования пар, причем вклад в ППП за счет образования пар возрастает по мере увеличения энергии регистрируемого γ -излучения.

Наряду с полным поглощением энергии γ -излучения имеется вероятность того, что один аннигиляционный квант с энергией $m_0 c^2$ покинет чувствительную область детектора, не успев провзаимодействовать с ней. В результате первичный фотон потеряет в детекторе энергию на $m_0 c^2$ меньше, т. е. $E_\gamma - m_0 c^2$. Пик от регистрации такого процесса получил название пика однократного вылета. В том случае, когда оба аннигиляционных кванта не поглотятся или не потеряют части своей энергии в чувствительной области детектора, потеря энергии первичного фотона в детекторе составит $E_\gamma - 2m_0 c^2$ (пик двукратного вылета). Наличие в аппаратурном спектре γ -излучения пика с энергией $m_0 c^2$ вызвано регистрацией детектором аннигиляционных фотонов, вылетающих из материалов, которые окружают детектор, и возникающих в этих материалах при попадании в них квантов фотонного излучения.

Таким образом, аппаратурная линия имеет сложную форму и существенно отличается от истинного энергетического спектра регистрируемых заряженных частиц или фотонного излучения. При одновременной регистрации нескольких групп заряженных частиц или фотонов аппаратурный спектр будет представлять собой суперпозицию аппаратурных линий каждой моноэнергетической группы ионизирующего излучения данного сорта. Расшифровка такого спектра связана с определенными трудностями.

Решающая роль при анализе дискретных спектров отводится анализу ППП как наиболее информативной части аппаратурного спектра. Поэтому, говоря в дальнейшем о форме аппаратурной линии, мы будем иметь в виду форму ППП.

Наиболее важным параметром, характеризующим технический уровень спектрометра любого типа, является **разрешающая способность**, т. е. способность обнаружить две группы моноэнергетического излучения одного вида. Разрешающую способность количественно

оценивают по энергетическому разрешению, являющемуся величиной, обратно пропорциональной разрешающей способности. Под энергетическим разрешением η понимается полная ширина ППП на половине его высоты. Обычно η выражается в энергетических единицах (МэВ, кэВ). Физический смысл этого параметра заключается в том, что он определяет, какая минимальная разница в энергиях ΔE должна быть у двух моноэнергетических групп заряженных частиц или фотонов одинаковой интенсивности, чтобы спектрометр смог их различить. Часто энергетическое разрешение выражают в относительных единицах. Относительное энергетическое разрешение в процентах определяется как

$$\eta_{\text{отн}} = (\eta/E_i) 100, \quad (2.5)$$

где E_i — энергия регистрируемого излучения.

Разрешение по энергиям рентгеновских и γ -квантов при использовании сцинтилляционного детектора NaI (Тl) обычных размеров составляет 30–50 кэВ (для ^{137}Cs 8–9%), при использовании полупроводникового германиевого детектора оно достигает 3–6 кэВ и менее (до 2 кэВ при регистрации ^{60}Co на детекторе из особо чистого германия).

Эффективность регистрации, как и энергетическое разрешение, относится к основным параметрам, характеризующим все существующие типы спектрометров. В прикладной спектрометрии преимущественно используется понятие абсолютной эффективности регистрации в ППП $\epsilon_{\text{абс}}$, под которым понимается отношение числа частиц определенной энергии, зарегистрированных в ППП в единицу времени, к внешнему излучению источника, установленного на заданном и фиксированном расстоянии от детектора. В соответствии с этим определением $\epsilon_{\text{абс}}$ рассчитывают по формуле

$$\epsilon_{\text{абс}} = N_{\Sigma} / (t F_{\text{вн}}), \quad (2.6)$$

где t — длительность набора спектра, при котором в ППП зарегистрировано N_{Σ} импульсов (без учета фоновых); $F_{\text{вн}}$ — внешнее моноэнергетическое излучение данного типа, испускаемое источником. Эффективность регистрации детектора определяют в относительных единицах или в процентах.

Характеристикой преобразования спектрометров является **градуировочная характеристика по энергии** — зависимость между значениями энергии регистрируемого моноэнергетического излучения и номера-

ми каналов амплитудного анализатора, в которых зафиксированы максимумы соответствующих ППП. Для всех серийных спектрометров характеристику преобразования представляют в виде прямой линии:

$$E = A + Bn, \quad (2.7)$$

где E — энергия моноэнергетического излучения; n — номер канала анализатора, в котором зарегистрирован максимум ППП, соответствующего данному излучению; A и B — постоянные коэффициенты. Для построения характеристики преобразования используют источники моноэнергетического излучения с известной энергией в заданном энергетическом диапазоне. Коэффициенты A и B определяют по совокупности экспериментальных точек с координатами (E_i, n_i) методом наименьших квадратов. Коэффициент B имеет размерность килоэлектронвольт на канал и определяет энергетическую ширину канала анализатора.

Основные задачи, которые приходится решать при обработке аппаратурных спектров, связаны с нахождением положения максимума ППП на шкале анализатора и определением числа импульсов, зарегистрированных в ППП (площади пика). Самый простой и доступный графический метод заключается в проведении через экспериментальные точки огибающей кривой, вершина которой принимается за положение максимума. Когда в пике полного поглощения достаточно четко выделяется канал, в котором зарегистрировано наибольшее число отсчетов $N_{\text{макс}}$, этот канал и отождествляют с положением максимума p . Метод суммирования отсчетов в пике является самым распространенным среди простых методов определения площади пика. Он заключается в поканальном суммировании импульсов, относящихся к ППП в установленных границах $\pm m$ от положения максимума p :

$$N_{\Sigma} = \sum_{i=p-m}^{p+m} N_i. \quad (2.8)$$

Интерполяцию фона проводят по его значениям слева и справа от выбранных границ пика в виде прямой линии. Для аппроксимации линии фона в области пика предложен ряд методов, наиболее простой и точный из них — метод трапеций.

3. Спектрометрия α -, β -излучения

В прикладной α -спектрометрии в основном используются α -спектрометры с ППД. Главное преимущество этих спектрометров в высоком энергетическом разрешении. Альфа-спектрометры с ППД комплектуются главным образом поверхностно-барьерными детекторами из кремния n -типа. Эти детекторы характеризуются тонким мертвым слоем и глубиной чувствительной области, достаточной для спектрометрии α -излучения с энергией до 10 МэВ. Градуировка α -спектрометров осуществляется с помощью образцовых спектрометрических источников. **Образцовые спектрометрические источники ионизирующих излучений** в общем случае являются мерами энергии излучения и внешнего излучения данной энергии или активности радионуклида. В настоящее время серийно выпускается набор ОСАИ, содержащий четыре источника на основе радионуклидов ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{226}Ra в равновесии с дочерними продуктами распада и смеси радионуклидов ^{233}U , ^{239}Pu , ^{238}Pu .

β -спектрометры с ППД являются наиболее доступными приборами для регистрации спектров β -излучения в задачах прикладной спектрометрии. Уступая магнитным спектрометрам в энергетическом разрешении, спектрометры с ППД значительно превосходят их по эффективности регистрации и обладают возможностью одновременной регистрации спектра в широком энергетическом диапазоне. Для спектрометрии электронов с энергией до 0,7 МэВ успешно используются кремниевые поверхностно-барьерные детекторы. При регистрации электронов с большей энергией предпочтение отдается кремниевым диффузионно-дрейфовым детекторам, имеющим толщину чувствительной области до 5 мм. На спектрометре с кремниевым диффузионно-дрейфовым детектором получено энергетическое разрешение 0,68 кэВ для $E_\beta \approx 100$ кэВ, а на спектрометре с германиевым поверхностно-барьерным детектором — 1,87 кэВ для $E_\beta = 1055$ кэВ.

К недостаткам β -спектрометров с ППД следует отнести необходимость охлаждения детекторов для получения оптимального разрешения и наличие эффектов обратного рассеяния и тормозного излучения электронов, искажающих форму аппаратурной линии спектрометров. Кроме того, определенные сложности в расшифровке аппаратурных спектров, получаемых на β -спектрометрах с ППД, связаны с попутной регистрацией комптоновских электронов, рентгеновского и γ -излучения. Градуировку β -спектрометров по энергии и эффективности регистрации удобнее всего проводить с помощью источников на основе нуклидов, испускающих электроны внутренней конверсии

(ЭВК). Наиболее полно необходимым требованиям отвечают радионуклиды ^{109}Cd , ^{57}Co , ^{139}Ce , ^{137}Cs . На основе этих нуклидов был разработан набор образцовых спектрометрических источников конверсионных электронов (ОСИКЭ).

4. Спектрометрия γ -излучения

При определении активности препаратов по γ -излучению необходимо выбрать наиболее подходящий детектор, учитывая размеры и материал проб, энергии определяемых γ -излучателей, и провести соответствующие градуировки спектрометра.

Для градуировки γ -спектрометров по энергии и эффективности регистрации используются образцовые спектрометрические γ -источники, испускающие моноэнергетическое излучение с известными энергией и внешним излучением фотонов в определенном энергетическом диапазоне. Наиболее широкое использование для градуировки сцинтилляционных спектрометров и спектрометров с ППД получили комплекты образцовых спектрометрических гамма-источников (ОСГИ). Комплект ОСГИ состоит из 11 источников на основе различных радионуклидов, имеющих относительно простую схему распада. Основные ядерно-физические характеристики для нуклидов из комплекта ОСГИ представлены в табл. 2.2. Несмотря на то, что аттестуемой характеристикой ОСГИ является активность, их можно рассматривать и как меру внешнего моноэнергетического γ -излучения, благодаря изотропному характеру излучения и хорошо известным значениям выходов γ -квантов на распад $I_{\text{абс}}$. Простота схемы распада ОСГИ позволяет надежно выделять ППП в аппаратурном спектре. Это обстоятельство облегчает определение его положения и площади, а также дает возможность исследовать достаточно тщательно форму аппаратурной линии спектрометра и измерять другие его параметры.

Градуировочная характеристика спектрометра по энергии

Использование линейной характеристики в качестве энергетической характеристики спектрометра (ЭГХ) типично для сцинтилляционных спектрометров. В некоторых случаях линейную характеристику применяют и в спектрометрах с ППД, причем для прецизионных спектрометров она обеспечивает измерение энергий γ -излучения с погрешностью порядка 1 кэВ. Присваивая паспортное значение E_{γ} номеру канала, в котором зафиксирован максимум ППП, получаем линейную зависимость E от n .

Таблица 2.2

Ядерно-физические характеристики нуклидов из комплекта ОСГИ

Нуклид	Энергия излучения, кэВ	Выход, $I_{\text{абс}}, \%$	$T_{1/2}$
²⁴¹ Am	59,537 (1)	35,75 (30)	432,1 (9) года
⁵⁷ Co	122,06135 (35)	85,70 (17)	271,81 (8) сут
	136,4743 (5)	10,60 (16)	
¹³⁹ Ce	165,857 (1)	77,88 (8)	137,67 (6) сут
²⁰³ Hg	279,197 (1)	81,56 (7)	46,595 (22) сут
¹¹³ Sn	391,705 (2)	64,9 (5)	115,09 (8) сут
¹³⁷ Cs	661,660 (3)	85,08 (16)	30,17 (24) года
⁵⁴ Mn	834,848 (3)	99,9755 (8)	312,16 (9) сут
⁸⁸ Y	898,047 (6)	94,1 (8)	106,617 (28) сут
	1836,066 (9)	99,34 (6)	
⁶⁵ Zn	1115,546 (4)	50,70 (25)	244,12 (20) сут
⁶⁰ Co	1173,237 (5)	99,89 (4)	5,2714 (10) года
	1332,502 (5)	99,9818 (5)	
²² Na	511,0000 (14)	180,88 (36)	2,6019 (8) года
	1274,543 (5)	99,940 (4)	

Градуировочная характеристика спектрометра
по эффективности регистрации

Процедура построения градуировочной характеристики сцинтилляционных и полупроводниковых спектрометров по эффективности регистрации заключается в определении значений абсолютной эффективности регистрации $\epsilon_{\text{абс}}$ в разных точках энергетического диапазона и описании совокупности этих значений определенной функциональной зависимостью.

В соответствии с определением абсолютной эффективности запишем

$$\epsilon_{j,\text{абс}} = \frac{I_j}{I_{j,\text{абс}} \cdot A_t}, \quad (2.9)$$

где I_j — скорость счета j -го пика полного поглощения за вычетом фона, имп/с; $I_{j,\text{абс}}$ — выход γ -квантов на распад для j -й линии, доля; A_t — активность препарата с учетом времени, прошедшего с момента аттестации образцового источника до момента измерения, Бк.

Далее рассчитанные значения $\epsilon_{\text{абс}}$ с помощью метода наименьших квадратов аппроксимируются полиномом

$$\ln \varepsilon_{j,abc} = \sum_{i=1}^M C_i * (\ln E_i)^{i-1}, \quad (2.10)$$

где $M = 2-5$. Выбор $M \leq 5$ связан с предположением о плавной зависимости эффективности спектрометра от энергии.

В связи со сложным характером зависимости ε_{abc} от энергии весь энергетический диапазон разбивают на ряд участков. Для простейших практических целей можно ограничиться единственным прямолинейным участком от 120 кэВ до 3 МэВ. Изложенный способ построения градуировочной характеристики при наличии достаточного числа образцовых источников, аттестованных по активности с погрешностью 0,5–2 %, позволяет получить погрешность градуировочной характеристики в пределах 0,5–1 %. Общий вид градуировочных характеристик по эффективности регистрации приведен на рис. 2.6.

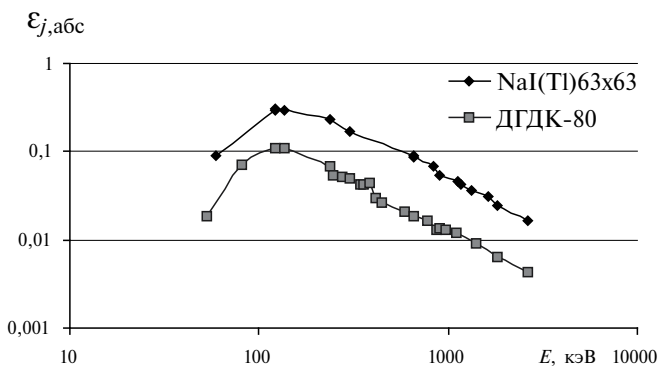


Рис. 2.6. Общий вид градуировочных характеристик по эффективности регистрации для спектрометров со сцинтиляционным (NaI (Tl) 63×63) и ППД (ДГДК-80) детекторами

Таким образом, для определения неизвестных радионуклидов методом γ -спектрометрии необходимо провести качественный и количественный анализ пробы. Для этого проводят градуировку спектрометра по энергии, разрешению и эффективности регистрации с использованием спектрометрических γ -источников. Затем получают спектр неизвестного радионуклида, выделяют ППП, определяют энергию, соответствующую максимуму пика и разрешение. Сравнив экспериментально полученное значение разрешения со значением, полученным для дан-

ной энергии по калибровке по разрешению, можно сделать вывод о том, является ли данный пик результатом регистрации γ -квантов с одной энергией или с близкими значениями энергии. Имея информацию о виде излучения, энергии излучения и привлекая дополнительную информацию, касающуюся «истории» пробы: время и место отбора пробы, радионуклиды, которые могут в ней присутствовать, — определяют радионуклидный состав, т. е. проводят качественный анализ. Затем по калибровке по эффективности для данной энергии излучения определяют эффективность регистрации и рассчитывают активность радионуклида. Для получения корректных результатов необходимо критически подходить к построению калибровки по эффективности и использованию эталонных источников. Процедура обработки аппаратурных γ -спектров представляет собой сложный процесс, связанный с анализом многих величин и переработкой большого объема измерительной информации. Поэтому разработаны различные программы обработки спектров, позволяющие автоматизировать как процессы градуировки спектрометров, так и все другие измерения аппаратурных спектров, включая расчет конечных значений и их погрешностей.

5. Практическое задание

1. Ознакомьтесь с работой спектрометра, включите аппаратуру.
2. Снимите спектры излучения радиоактивных источников ОСГИ (2–4 шт.) в одинаковых условиях.
3. Проанализируйте графики аппаратурных спектров всех изучавшихся источников и проведите их обработку.
4. С использованием паспортных данных эталонных источников проведите градуировку по энергии, эффективности и разрешению. Результаты занесите в табл. 2.3. Постройте соответствующие графики.

Таблица 2.3

**Результаты обработки аппаратурных спектров ОСГИ
и неизвестного источника**

№ п/п	Радионуклид	E пасп, кэВ	n , канал	I , ППП, имп/с	ε_j , абс	I_j , абс	$\ln E$	$\ln \varepsilon_j$, абс	a_i , Бк	$\eta_{сп}$, кэВ
	ОСГИ									
	X									

5. Снимите аппаратурный спектр неизвестного радиоактивного источника и с помощью полученных градуировочных зависимостей определите энергию излучения этого препарата, проведите идентификацию радионуклида и определите его абсолютную активность с использованием известного значения эффективности для данной энергии излучения. При этом обязательно учитывайте схему распада. Проведите качественный и количественный анализ неизвестного источника. Результаты занесите в табл. 2.3.

6. Обсудите полученные результаты и сделайте выводы.

6. Вопросы для самоконтроля

1. Для решения каких задач может применяться спектрометрия?
2. Что понимают под энергетическим спектром? Что такое аппаратурный спектр?
3. Укажите особенности качественного и количественного анализа источников ионизирующего излучения.
4. Опишите, как проводится построение градуировочных зависимостей по энергии, по эффективности регистрации и разрешению от энергии.
5. Объясните особенности формы аппаратурного γ -спектра для радионуклидов с различной энергией излучения. Дайте определение понятия пика полного поглощения (ППП).
6. Определите алгоритм действий при идентификации радионуклидов.
7. Определите алгоритм действий при определении активности радионуклида.

РАЗДЕЛ 3

Математическая обработка результатов измерения радиоактивности

Измерение любой физической величины с абсолютной точностью невозможно, следовательно, в результате измерения мы получаем значение, отягощенное погрешностью. Традиционно различают систематические, случайные погрешности и грубые промахи. Появление **систематических погрешностей** вызывается факторами, действующими одинаковым образом при выполнении измерений одним и тем же методом, одним и тем же измерительным устройством, что приводит к «параллельному сдвигу» относительно истинного значения или изменению в соответствии с каким-то законом. Так, источниками систематических погрешностей могут быть:

- инструментальные погрешности (неисправность или неточная «настройка» приборов);
- субъективные (личные) ошибки;
- неточность градуировочных (реперных) точек прибора и ограниченная точность мировых констант;
- погрешности, возникающие вследствие приближенности модельных теоретических соотношений.

Некоторые факторы (как объективного, так и субъективного происхождения), проявляются неожиданно сильно. Тогда получается результат, резко отличающийся от других в той же серии экспериментов. Такие отклонения носят название **грубых погрешностей** (ошибки этого рода, имеющие явно субъективные причины, называют **промахами**). Часто нетрудно выявить грубые погрешности, т. к. отягощенные ими результаты могут значительно отличаться от других результатов наблюдений. Но корректнее это делать с соблюдением определенных статистических процедур, чтобы не принять результат, являющийся грубым промахом, и не отвергнуть отличающийся результат, который грубым промахом не является.

Однако и в тех случаях, когда систематическая погрешность настолько мала, что можно ею пренебречь, а грубые погрешности не на-

блюдаются, результаты измерений не свободны от погрешностей. Рассеяние результатов может быть обусловлено неконтролируемым изменением большого числа неподдающихся учету факторов, оказывающих влияние на процесс измерения. Погрешности такого типа называются **случайными**. Чему равна случайная погрешность в отдельном измерении, нельзя предсказать заранее, поэтому нельзя предсказать и точное значение результата, который будет получен в данном опыте. Однако если известен закон распределения экспериментальных результатов, отягощенных случайными погрешностями, то можно посчитать вероятность того, что случайная погрешность окажется в пределах заданного интервала значений.

Наиболее распространенным способом оценки определяемой величины является интервальная оценка. Она заключается в том, что на основании серии повторных измерений находится числовой интервал, который с определенной и обязательно сообщаемой вероятностью «накрывает» искомое, так называемое «истинное», значение этой величины. Вероятность того, что интервал содержит в себе истинное значение параметра, называется **доверительной вероятностью**, а величина $1 - \gamma = p$ — **уровнем значимости**. Уровень значимости показывает, насколько часто при повторении выборки наше суждение будет оказываться ошибочным.

Радиометрические измерения в общем случае имеют два независимых источника разброса данных (погрешностей). Активность препарата и скорость счета, будучи статистическими величинами, всегда будут отягощены флуктуациями, которые присущи самому явлению распада, а не являются следствием препарирования и процедуры измерения. Кроме этого случайные погрешности также неизбежны, но они не связаны с природой радиоактивного распада, а являются типичными погрешностями физико-химического эксперимента. Таким образом, наложение случайных погрешностей на флуктуации пуассоновского характера может быть представлено в виде суммирования соответствующих дисперсий:

$$\sigma^2_{\text{общ}} = \sigma^2_{\text{пуасс}} + \sigma^2_{\text{сл}}, \quad (3.1)$$

где $\sigma^2_{\text{общ}}$ — общая генеральная дисперсия, характеризующая измерение активности; $\sigma^2_{\text{пуасс}}$ — дисперсия пуассоновского характера, отражающая статистический характер распада; $\sigma^2_{\text{сл}}$ — дисперсия, характеризующая вклад случайных погрешностей при отборе проб вследствие проявления физических и геометрических несовершенств и неоднородностей препаратов и т. п.

3.1

Проверка гипотезы о подчинении результатов измерения активности распределению Пуассона**1. Распределение Пуассона. Пуассоновский поток событий**

В случае радиометрических измерений наряду с другими погрешностями в результат вносится дополнительная неопределенность, обусловленная вероятностным характером самого радиоактивного распада. С этой неопределенностью связан минимальный уровень рассеяния экспериментальных результатов, которого можно достигнуть при регистрации радиоактивности данного образца в течение заданного времени. Таким образом, количественная оценка параметров радиоактивного распада и связанных с ним явлений осложняется тем, что ядерные превращения относятся к классу явлений, носящих статистический характер.

Все виды излучений характеризуются тем, что частицы и фотоны, составляющие потоки, распределены в пространстве и времени. Если детектор и источник ионизирующего излучения находятся в фиксированных точках пространства, то попадание частиц и фотонов на чувствительную поверхность детектора можно рассматривать как поток однородных событий, различающихся только моментами времени. Этот поток однородных событий характеризуется следующими особенностями, которые присущи не слишком интенсивным источникам излучения:

- а) **поток стационарен**, т. е. вероятность попадания того или иного числа событий в интервал времени длиной t зависит только от длины этого интервала и не зависит от места его расположения на оси, а среднее число событий, попадающих в данный интервал, постоянно и не зависит от времени;
- б) **поток без последствия**, т. е. для любых непрерывающихся интервалов времени число событий в одном из них не зависит от числа событий в другом;
- в) **поток ординарен**, т. е. вероятность вторичных (и тем более многократных) попаданий событий в элементарный интервал Δt пренебрежимо мала по сравнению с вероятностью однократного попадания.

Поток событий, обладающий этими свойствами, называется **стационарным потоком Пуассона**. Эта статистическая модель хорошо соответствует реальной радиометрической ситуации. Действительно, условие стационарности обеспечивается тем, что среднее число частиц, попадающих в детектор в единицу времени, не меняется с течением времени (принимается, что за время измерения активность препарата уменьшается незначительно, что справедливо для случая $\Delta t_{\text{изм}} \ll T_{1/2}$, где $\Delta t_{\text{изм}}$ — время измерения). Условие отсутствия последствия выполняется постольку, поскольку частицы попадают в детектор независимо друг от друга. Наконец, условие ординарности тоже удовлетворяется с большой вероятностью, т. к. частицы прилетают поодиночке, а не по две, по три и т. д. Подчинение потока событий, связанных с регистрацией излучения радионуклидов, пуассоновской статистике позволяет наилучшим образом количественно оценить результаты измерения активности.

Распределение Пуассона имеет следующий вид:

$$P_n(x) = \frac{(np)^x}{x!} e^{-np} = \frac{\mu^x}{x!} e^{-\mu}. \quad (3.2)$$

$p \ll 1$
 $n \rightarrow \infty$

Распределение Пуассона дискретное и однопараметрическое: параметр μ здесь представляет собой и генеральное среднее (математическое ожидание), и генеральную дисперсию ($\mu = \sigma^2_{\text{пуасс}}$).

Для большинства практических задач радиометрии будем исходить из следующих практически приемлемых приближений:

$$\mu = \sigma^2 \approx \bar{N}, \quad (3.3)$$

где \bar{N} — среднее число импульсов конечной выборки за фиксированное время Δt . Тогда квадратическую флуктуацию скорости счета (I) выразим через непосредственно измеряемые величины:

$$\sigma_{\text{пуасс}}\{I\} = \sigma_{\text{пуасс}}\{N\} / t = \sqrt{\bar{N}} / t = \sqrt{\bar{I} / t} \approx \sqrt{I_i / t}. \quad (3.4)$$

Увеличение разброса данных за счет случайных погрешностей $\sigma^2_{\text{общ}} > \sigma^2_{\text{пуасс}}$ и поэтому выборочные квадратические отклонения станут больше соответствующих пуассоновских статистических флуктуаций:

$$\begin{aligned}
 S\{I\} &= \sqrt{\frac{\sum_i^n (I_i - \bar{I})^2}{(n-1)}} > \sigma_{\text{пуасс}}\{I\}; \\
 S\{N\} &= \sqrt{\frac{\sum_i^n (N_i - \bar{N})^2}{(n-1)}} > \sigma_{\text{пуасс}}\{N\}.
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

2. Гипотеза о подчинении экспериментальных результатов распределению Пуассона

Одна из гипотез, которая выдвигается и проверяется при анализе результатов измерения радиоактивности, — это гипотеза о подчинении экспериментальных результатов распределению Пуассона. Это дает возможность в дальнейшем при оценке погрешности и построении доверительных интервалов воспользоваться зависимостями, которые применимы для известной генеральной дисперсии, а кроме того, определить значимость вклада различных источников случайной погрешности на фоне флуктуаций, связанных со статистической природой радиоактивного распада.

Например, проводим несколько серий измерений:

1. Измеряем радиоактивный образец на одной установке, в неизменной геометрии. В этом случае можно предположить, что разброс значений будет обусловлен статистической природой радиоактивного распада и случайными погрешностями, связанными, например, с нестабильностью работы измерительного тракта.

2. Измеряем тот же образец в тех же условиях, но поворачивая его вокруг своей оси. В этом случае разброс результатов, наряду с причинами, указанными выше, может быть обусловлен еще и неоднородным распределением радиоактивного вещества по подложке. И теоретически он должен быть больше, чем в первом случае.

3. Измеряем серию образцов, взятых из одной пробы. Следовательно, в данном случае добавляется еще и погрешность приготовления образцов.

Таким образом можно продолжить и дальше, расширяя круг факторов, которые могут оказывать влияние на погрешность измерений. Следует также отметить, что это доступный прием выявления систематической погрешности путем перевода ее в разряд случай-

ных. Когда проводится измерение одного образца, то погрешность, связанная с отбором пробы, является систематической, а при проведении измерений нескольких параллельных проб переводится в ряд случайных.

Порядок действий при проверке гипотезы о подчинении эмпирического распределения распределению Пуассона таков:

1. По данным измерения скорости счета n образцов (I_1, I_2, \dots, I_n) рассчитывают среднее значение \bar{I} как среднеарифметическое.

2. На основании равенства генеральных параметров распределения Пуассона рассчитывают генеральную дисперсию величины I

$$\sigma_{\Pi}^2\{I\} = \bar{I} / \Delta t, \quad (3.6)$$

где Δt — время единичного измерения скорости счета.

3. Конструируют случайную величину критерия Пирсона

$$\chi^2 = f \cdot S^2 / \sigma^2. \quad (3.7)$$

В общем случае критерий Пирсона может быть рассчитан как отношение выборочной дисперсии к генеральной, умноженное на число степеней свободы. Следовательно, он может использоваться для проверки гипотезы о подчинении экспериментальных результатов любому теоретическому распределению, если известна его генеральная дисперсия. В данном случае эмпирическое значение критерия Пирсона равно:

$$\chi^2_{\text{эмп}} = f S^2\{I\} / (\bar{I} / \Delta t), \quad (3.8)$$

где $f = n - 1$ — число степеней свободы. Выборочную дисперсию

$$S^2\{I\} = \frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{(n-1)}$$

вычисляют как обычно:

4. Если $\chi^2_{\text{эмп}}$ превышает критическое значение для заданного уровня значимости при числе степеней свободы f

$$\chi^2_{\text{эмп}} > \chi^2_{0,05}(f),$$

то гипотеза об отсутствии статистически значимого расхождения между эмпирическим и теоретическим (пуассоновским) распределением

отвергается (т. е. расхождение признается существенным на заданном уровне значимости). Не исключено, что при принятии другого уровня значимости итоги проверки гипотезы могут быть противоположными, поэтому **указание уровня значимости (или доверительной вероятности) и числа степеней свободы является обязательным.**

3. Влияние грубых погрешностей

Если гипотеза о подчинении разброса данных распределению Пуассона при измерении активности радиоактивных препаратов отвергается на основании χ^2 -критерия, то вопрос о причине этого несогласия остается открытым. Это может произойти как по причине наложения аппаратурных и препаративных погрешностей на статистические флуктуации, так и вследствие грубых погрешностей. Для принятия обоснованного суждения высказывают предположение, что значения, отличающиеся от общего уровня, являются следствием грубых погрешностей. Чтобы это выяснить, выдвигают гипотезу «об отсутствии грубых погрешностей», которую проверяют с использованием критерия, построенного на основе наибольшего нормированного отклонения:

$$\zeta_{\max} = \frac{|x_{\max} - \bar{x}|}{S_x \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \quad \text{или} \quad \zeta_{\min} = \frac{|x_{\min} - \bar{x}|}{S_x \sqrt{\frac{n-1}{n}}}. \quad (3.9)$$

Здесь x_{\max} и x_{\min} — максимальный и минимальный из результатов «параллельных» измерений; \bar{x} — среднее арифметическое определяемой величины; S_x — выборочное квадратическое отклонение, рассчитанное по формуле $S_x = \sqrt{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)}$; n — объем выборки (число

«параллельных» измерений). Рассчитанное по данным эксперимента значение ζ_{\max} или ζ_{\min} (в зависимости от того, в какую сторону попадает подозреваемое значение скорости счета — в большую или в меньшую) сравнивают с критическим значением ζ_p (для уровня значимости p при числе степеней свободы $f = n - 2$). Для большинства технических и радиоаналитических задач обычно принимают $p = 0,05$ (5%).

Проверка гипотезы о наличии грубой погрешности может закончиться тем, что эта гипотеза принимается, т. е. некоторый «подозрительно выпадающий» результат, как отягощенный грубой погреш-

ностью, можно будет отбросить (исключить из списка). После этого можно будет снова вернуться к проверке гипотезы о пуассоновском характере распределения результатов радиометрии, располагая списком данных, меньшим на одно значение.

Может случиться, что гипотеза о пуассоновском характере на основании объективных критериев окажется несостоятельной и в то же время не будет обнаружено грубых погрешностей. Это свидетельствует о том, что на фоне флуктуаций, связанных со статистической природой радиоактивного распада, значимыми являются случайные погрешности, связанные с процедурой приготовления и измерения образцов.

4. Практическое задание

1. Получите у преподавателя 11–15 закрытых радиоактивных препаратов.

2. Радиометрируйте с фоном один произвольно выбранный препарат по одной минуте (время измерения по указанию преподавателя может быть изменено) 8–10 раз. Сформируйте первую серию измерений.

3. Этот же препарат радиометрируйте 8–10 раз, произвольно поворачивая вокруг своей оси. Сформируйте вторую серию измерений.

4. Радиометрируйте все полученные закрытые радиоактивные препараты (11–15 штук) 1 раз по 1 минуте каждый. Сформируйте третью серию измерений.

5. Для каждой серии измерений рассчитайте выборочное сред-

нее $\bar{I} = \frac{\sum_{i=1}^n I_i}{n}$ и выборочную дисперсию $S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}$. Результаты

занесите в таблицу.

Таблица 3.1

Результаты измерений скорости счета и первичной обработки результатов

№ п/п	Серия 1	Серия 2	Серия 3
	I, имп/мин	I, имп/мин	I, имп/мин
1			
2			
...			
n			
\bar{I}			
S^2			

6. Исследуйте пуассоновский характер разброса результатов для каждой серии.

7. Если гипотеза о пуассоновском характере распределения не принимается на заданном уровне значимости, то выдвигают и проверяют гипотезу о грубых погрешностях. Затем, если выборкаотягощена грубыми погрешностями, их отбраковывают и процедуру проверки повторяют.

8. Сделайте выводы о подчинении результатов измерения активности распределению Пуассона и о вкладе различных видов погрешности в разброс результатов измерения активности.

5. Вопросы для самоконтроля

1. Виды погрешностей. Какими погрешностями могут быть отягощены результаты измерения активности?
2. Стационарный поток событий. Условия выполнения распределения Пуассона. Свойства распределения Пуассона.
3. Алгоритм проверки гипотезы о подчинении результатов радиометрических измерений распределению Пуассона.
4. Алгоритм проверки гипотезы о присутствии грубых погрешностей.
5. Каким образом выявить вклад различных видов погрешности в разброс результатов измерения активности?

3.2

Проверка гипотезы о принадлежности двух выборок одной генеральной совокупности. Построение доверительных интервалов

1. Генеральная и выборочная совокупности и их характеристики

Совокупность всех мыслимых результатов измерений, выполненных при постоянных условиях эксперимента, — гипотетическая бесконечная совокупность — называется **генеральной совокупностью**. Ана-

литически она однозначно задается видом распределения и его параметрами: математическим ожиданием и генеральной дисперсией (μ и σ^2). Любую совокупность измерений, выполненных при заданных условиях, принято рассматривать как случайную выборку из генеральной совокупности или **выборочную совокупность**. Вместо генеральных параметров выборка представляет их оценки, называемые выборочными характеристиками: оценкой генерального среднего является выборочное среднее

$$\bar{x} = \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) / n, \quad (3.10)$$

а оценкой генеральной дисперсии является выборочная дисперсия

$$S_x^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n-1). \quad (3.11)$$

Методы, дающие возможность рассчитать границы интервала, внутри которого с заданной доверительной вероятностью находятся значения генеральных параметров, — это методы интервального оценивания. Величина интервала определяет точность результата измерений, а вероятность того, что оцениваемый параметр будет лежать в пределах этого интервала, характеризует надежность оценки. Интервальная оценка параметров распределения является одной из основных задач статистической обработки результатов измерения.

2. Проверка гипотезы о том, что две выборки взяты из одной генеральной совокупности

В радиометрии, особенно в радиоаналитических и радиоэкологических задачах, нередко возникает ситуация, когда одна и та же величина, сводимая к измерению активности препарата, содержащего радионуклид, определяется с использованием двух разных радиометрических методик или двух разных способов изготовления препаратов. Иными словами, не обсуждая причины появления двух независимых списков радиометрических данных, относящихся к одной и той же величине, целесообразно установить, можно ли рассматривать эти выборки как взятые из одной генеральной совокупности. Как

известно, однозначно определяют генеральную совокупность математическое ожидание и генеральная дисперсия, поэтому для решения вопроса о принадлежности двух выборок одной генеральной совокупности необходимо выдвинуть и проверить, по крайней мере, две гипотезы:

- 1) гипотеза об однородности дисперсий: $\sigma_I^2 = \sigma_{II}^2 = \sigma^2$;
- 2) гипотеза об однородности математических ожиданий: $\mu_I = \mu_{II} = \mu$.

Проверка гипотезы об однородности дисперсий

Гипотеза об однородности генеральных дисперсий осуществляется на основе их оценок, которыми являются выборочные дисперсии S_I^2 и S_{II}^2 . Проверка гипотезы осуществляется с помощью критерия Фишера. Для этого строится эмпирическое дисперсионное отношение

$$F_{эмп} = S_{\max}^2 / S_{\min}^2, \quad (3.12)$$

которое представляет из себя неправильную дробь. После расчета эмпирического критерия сравнивают его значение с теоретическим F_p для заданного уровня значимости и известного числа степеней свободы f_I и f_{II} (в данном случае $f = n - 1$). В общем случае, когда не известно, какая из генеральных дисперсий больше, используют двусторонний критерий. Если в результате сопоставлений эмпирического и теоретического критериев выполняется следующее неравенство:

$$F_{эмп} = S_{\max}^2 / S_{\min}^2 > F_{0,05}(f_{\max}, f_{\min}),$$

то гипотеза об однородности дисперсий: $\sigma_I^2 = \sigma_{II}^2 = \sigma^2$ **отвергается** при 5 %-м уровне значимости. В противном случае (если эмпирический критерий окажется меньше теоретического) делают вывод, что выборочные дисперсии S_I^2 и S_{II}^2 можно считать независимыми оценками общей генеральной дисперсии σ^2 . Если гипотеза о равенстве генеральных дисперсий не отвергается, то это может служить основанием для расчета сводной дисперсии по обоим выборкам:

$$\overline{S^2} = \frac{S_I^2 f_I + S_{II}^2 f_{II}}{f_I + f_{II}}. \quad (3.13)$$

Проверка гипотезы об однородности математических ожиданий

Задача сводится к выдвижению и проверке гипотезы: $\mu_I = \mu_{II} = \mu$. Если дисперсии в двух сравниваемых списках, исследованные с помощью критерия Фишера, оказались однородными, то для проверки гипотезы о совпадении средних обычно используют критерий Стьюдента. Эмпирическое значение критерия Стьюдента рассчитывают по формуле

$$t_{\text{эмп}} = \frac{|\bar{I}_I - \bar{I}_{II}|}{S_{|\bar{I}_I - \bar{I}_{II}|}}. \quad (3.14)$$

В числителе стоит абсолютное значение разности сравниваемых средних. В знаменателе этой формулы стоит среднее квадратическое отклонение разности сравниваемых средних

$$S_{|\bar{I}_I - \bar{I}_{II}|} = \sqrt{\frac{S_I^2}{n_I} + \frac{S_{II}^2}{n_{II}}}. \quad (3.15)$$

Эмпирический t -критерий сравнивают с теоретическим, который при заданном уровне значимости зависит только от числа степеней свободы. Общее число степеней свободы в двух списках равно $f = n_I + n_{II} - 2$. Если окажется, что $t_{\text{эмп}} < t_p\{f\}$, то различие между выборочными средними признается статистически незначимым и гипотеза $\mu_I = \mu_{II} = \mu\{I\}$ не отвергается.

В этом случае можно сделать вывод о том, что две выборки взяты из одной генеральной совокупности, и оценки генеральных параметров может быть сводная дисперсия и средневзвешенное, рассчитанное по формуле:

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_I n_I + \bar{I}_{II} n_{II}}{(n_I + n_{II})}. \quad (3.16)$$

Вопрос о корректности сравнения средних в том случае, когда дисперсии в сравниваемых выборках оказываются неоднородными, остается открытым. Но есть эмпирические подходы, пригодные для практических целей. В частности, возможен следующий прием, если $n_I \geq 3$ и $n_{II} \geq 3$, то можно сформировать следующее неравенство:

$$\frac{|\bar{I}_I - \bar{I}_{II}|}{\sqrt{\frac{(n_I - 1)S_I^2 - (n_{II} - 1)S_{II}^2}{n_I + n_{II} - 4} \cdot \left[\frac{1}{n_I} + \frac{1}{n_{II}}\right]}} \leq 2,0 .$$

Если это соотношение не превышает значения 2, то нет оснований для отклонения гипотезы $\mu_I = \mu_{II}$ на 5 %-м уровне значимости.

3. Оценка результатов измерения радиоактивности. Доверительный интервал для определяемого параметра

Наиболее распространенным способом оценки параметров распределения является интервальная оценка. Она заключается в том, что на основании серии повторяющихся измерений находится числовой интервал, который с определенной и обязательно сообщаемой вероятностью «накрывает» искомое, так называемое «истинное», значение этой величины.

Например, если список результатов измерений активности был исследован на соответствие распределению Пуассона и гипотеза прошла, то доверительный интервал для генерального среднего скорости счета строится следующим образом:

$$P(\bar{I} - u_\gamma \sqrt{\bar{I}/(n \cdot \Delta t)} < \mu\{I\} < \bar{I} + u_\gamma \sqrt{\bar{I}/(n \cdot \Delta t)}) = \gamma$$

$$\text{или } I_{\text{ист}} = \bar{I} \pm u_\gamma \sqrt{\frac{\bar{I}}{n \cdot \Delta t}}, \quad (3.17)$$

где P — вероятность события (указанного в скобках); \bar{I} — среднее арифметическое значение скорости счета, рассчитанное по данным n измерений продолжительностью Δt минут каждое; $\pm u_\gamma$ — границы интервала для нормированной случайной величины при заданной доверительной вероятности γ . Для $\gamma = 0,95$ $u_{0,95} = 1,96$, а для $\gamma = 0,99$ $u_{0,99} = 2,58$.

Если пуассоновская гипотеза была отвергнута на определенном уровне значимости и в списке результатов нет грубых погрешностей, то интервальную оценку истинной скорости счета обычно рассчитывают с использованием распределения Стьюдента. В этом случае интервальные оценки рассчитывают следующим образом:

$$P(\bar{I} - t_p S\{I\} / \sqrt{n} < \mu\{I\} < \bar{I} + t_p S\{I\} / \sqrt{n}) = \gamma$$

$$\text{или } I_{\text{ист}} = \bar{I} \pm t_p \frac{S\{I\}}{\sqrt{n}}, \quad 3.18)$$

где t_p — критическое значение случайной величины, подчиняющейся распределению Стьюдента при уровне значимости $p = 1 - \gamma$ и числе степеней свободы $f = n - 1$, $S\{I\}$ — выборочное квадратическое отклонение.

4. Практическое задание

1. Получите у преподавателя два комплекта закрытых радиоактивных препаратов, характеризующихся скоростью счета порядка 1000 имп/мин, и радиометрируйте каждый препарат с фоном по одной минуте (время измерения по указанию преподавателя может быть изменено).

2. По данным радиометрии рассчитайте для каждого списка (I и II) выборочные средние (среднеарифметическую скорость счета: \bar{I}_I и \bar{I}_{II}) и выборочные дисперсии (S_I^2 и S_{II}^2). Результаты измерений и расчетов внесите в таблицу.

Таблица 3.2

Результаты измерений скорости счета и первичной обработки результатов

№ п/п	Серия I	Серия II
	I, имп/мин	I, имп/мин
1		
2		
...		
n		
\bar{I}	\bar{I}_I	\bar{I}_{II}
S^2	S_I^2	S_{II}^2

3. Проверьте гипотезу об однородности дисперсий $\sigma_I^2 = \sigma_{II}^2 = \sigma^2$. Если гипотеза проходит, то вычислите сводную дисперсию \bar{S}^2 .

4. Проверьте гипотезу об однородности средних: $\mu_I = \mu_{II} = \mu$.

5. Если различие средних оказалось статистически незначимым, то рассчитайте среднее взвешенное по обоим спискам (\bar{I}). Затем най-

дите для него доверительные интервалы на пяти- или однопроцентном уровне значимости по правилам микростатистики с использованием распределения Стьюдента.

6. Исследуйте пуассоновский характер разброса данных.

7. Если гипотеза о пуассоновском рассеянии проходит, то на 5 %-м уровне значимости постройте доверительные интервалы для средней скорости счета (по объединенному списку).

8. Если гипотеза о пуассоновском характере распределения не принимается на заданном уровне значимости, то выдвигают и проверяют гипотезу о грубых промахах. Затем, если выборка отягощена грубыми промахами, их отбраковывают и процедуру проверки повторяют.

9. Если гипотеза о том, что две выборки взяты из одной генеральной совокупности отвергается, то доверительные интервалы строятся для каждой выборки отдельно, и проверка на подчинение результатов распределению Пуассона осуществляется также для каждой выборки.

10. Сравните результаты расчета доверительных интервалов и сделайте выводы.

По указанию преподавателя в лабораторную работу могут быть внесены некоторые изменения, которые потребуют выдвижения и проверки дополнительных гипотез.

5. Вопросы для самоконтроля

1. Генеральная совокупность и выборочная совокупность и их характеристики.
2. Приведите примеры, когда выдвигается и проверяется гипотеза о том, что две выборки взяты из одной генеральной совокупности.
3. Алгоритм проверки гипотезы о принадлежности двух выборок одной генеральной совокупности.
4. Как соотносятся доверительные интервалы для оценки генерального среднего, построенные для разных доверительных вероятностей?
5. Как соотносятся доверительные интервалы для оценки генерального среднего, если генеральная дисперсия известна или не известна?

3.3

Нахождение оптимального времени измерения радиоактивного препарата. Оценка погрешности результатов косвенных измерений

1. Оптимальное время измерения

Оптимальное время измерения обеспечивает получение результата, относительная погрешность которого приемлема при наименьшей продолжительности измерения.

Примем следующие обозначения: I — собственная скорость счета препарата, I_c — скорость счета препарата с фоном, I_ϕ — скорость счета фона. Следовательно, $I = I_c - I_\phi$.

Рассмотрим эту задачу в предположении, что источники случайных препаративных и аппаратурных погрешностей практически отсутствуют. Тогда дисперсия будет обуславливаться только статистическим характером радиоактивного распада, имеющим пуассоновский характер:

$$\sigma_{\text{пуасс}}^2 \{I\} = \sigma_{\text{пуасс}}^2 \{I_c\} + \sigma_{\text{пуасс}}^2 \{I_\phi\} = \frac{I_c}{t_c} + \frac{I_\phi}{t_\phi}, \quad (3.19)$$

где t_c и t_ϕ — время измерения препарата с фоном и фона соответственно.

Минимум квадратического отклонения $\sigma_{\text{пуасс}} \{I\}$ может быть найден из условия равенства нулю его дифференциала $d\sigma_{\text{пуасс}} \{I\} = \frac{1}{2\sigma_{\text{пуасс}} \{I\}} \left(-\frac{I_c}{t_c^2} dt_c - \frac{I_\phi}{t_\phi^2} dt_\phi \right) = 0$. Следовательно, $I_c \frac{dt_c}{t_c^2} + I_\phi \frac{dt_\phi}{t_\phi^2} = 0$.

Если ввести следующее уточнение: общее время измерения препарата с фоном и отдельно фона фиксировано. Следовательно, $dt_c = -dt_\phi$.

Зададим приемлемую относительную пуассоновскую погрешность скорости счета образца $(I_c - I_\phi)$:

$$\delta = \frac{u_\gamma \sqrt{\frac{I_c + I_\Phi}{t_c t_\Phi}}}{(I_c - I_\Phi)}, \quad (3.20)$$

где u_γ — квантиль нормального распределения.

Сочетание этой формулы с предыдущей приводит к следующим соотношениям:

$$t_c = u_\gamma^2 \frac{I_c + \sqrt{I_c \cdot I_\Phi}}{\delta^2 (I_c - I_\Phi)^2}; \quad t_\Phi = u_\gamma^2 \frac{I_\Phi + \sqrt{I_c \cdot I_\Phi}}{\delta^2 (I_c - I_\Phi)^2}. \quad (3.21)$$

2. Оценка точности результатов косвенных измерений

При измерении скорости счета образца непосредственно определяют суммарную скорость счета препарата с фоном и скорость счета фона. При экспериментальном определении коэффициента регистрации K_p находят отношение скоростей счета образцов, измеренных на данной установке, к их абсолютной активности. В подобных случаях возникает задача оценки погрешностей косвенных измерений.

Среднее арифметическое и погрешность результата косвенных измерений можно вычислять двояко. Можно воспользоваться методами, применяемыми для оценки погрешностей прямых измерений. Предположим, что нас интересует некоторая величина Y , связанная функциональной зависимостью с величинами X_1 и X_2 , которые определяются в результате прямых измерений:

$$Y = f(X_1, X_2).$$

Пусть процедура измерений организована так, что каждому измерению величины X_1 соответствует измерение величины X_2 (например, при определении регистрируемой активности препарата чередуют измерения препарата с фоном и фона по схеме: препарат — фон, препарат — фон и т. д.). Тогда по данным каждой пары измерений — x_{1i} и x_{2i} — можно рассчитать величину $y_i = f(x_{1i}, x_{2i})$ и обычными методами найти среднее арифметическое и погрешность результата косвенных измерений, а также рассчитать доверительные интервалы.

Намного чаще требуется оценить среднее значение и погрешность функции случайных величин, зная лишь средние значения и погрешности независимых переменных. Тогда необходим другой путь расчета среднего арифметического и погрешности результата косвенных измерений, основанный на использовании закона накопления погрешностей. В соответствии с этим законом среднее значение и выборочную дисперсию величины Y , которая представляет собой функцию « k » независимых случайных величин X_i :

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k)$$

можно аппроксимировать выражениями:

$$\bar{Y} = f(\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_k) \approx f(\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_k);$$

$$S_Y^2 = S_f^2(X_1, X_2, \dots, X_k) = \left(\frac{\partial Y}{\partial X_1} \right) \cdot S_{X_1}^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_2} \right) \cdot S_{X_2}^2 + \dots + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_k} \right) \cdot S_{X_k}^2$$

В последнем выражении $S_{X_1}^2, S_{X_2}^2, \dots, S_{X_k}^2$ — выборочные дисперсии случайных величин X_1, X_2, \dots, X_k . Это соотношение сохраняет силу и в тех случаях, когда вместо выборочных дисперсий в него подставляют генеральные дисперсии или квадраты погрешностей, вычисленных при выбранном уровне доверительной вероятности, $\Delta_{\gamma(X_j)}^2$.

Нетрудно убедиться, что для простейших функций показатели точности косвенных измерений будут иметь следующий вид (табл. 3.3):

Таблица 3.3

Показатели точности косвенных радиометрических измерений

Расчетная формула	Общая погрешность
$y = x_1 + x_2 \quad y = x_1 - x_2$	$\sigma_y^2 = \sigma_{x1}^2 + \sigma_{x2}^2$ или $\sqrt{\sigma_{x1}^2 + \sigma_{x2}^2}$
$y = x_1 \cdot x_2 \quad y = x_1/x_2$	$\left(\frac{\sigma_y}{y} \right)^2 = \left(\frac{\sigma_{x1}}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{x2}}{x_2} \right)^2$ или $\sqrt{\delta_{x1}^2 + \delta_{x2}^2}$

Мало получить тот или иной результат — важно правильно оценить точность и надежность экспериментальных данных. Неоправданное завышение точности может привести к открытию каких-то

эффектов там, где имеются лишь случайные колебания результатов; при занижении точности может оказаться, что не будут обнаружены действительно существующие закономерности.

3. Практическое задание

1. Получите у преподавателя источник с неизвестной активностью и эталон того же радионуклида с известной активностью и относительной погрешностью определения активности.

Измерьте в течение одной минуты скорость счета с фоном I_{xc} (источника с неизвестной активностью), скорость счета фона I_{ϕ} . Задайте величину δ , рассчитайте t_{xc} и t_{ϕ} — время измерения препарата с фоном и фона соответственно, округлив результат в большую сторону до целых значений.

2. Проведите точные измерения скорости счета препарата с фоном и фона в течение заданного времени. Рассчитайте относительную погрешность δ_x определения истинной скорости счета $I_x = I_{xc} - I_{\phi}$ препарата и сравните с заданной.

3. Измерьте скорость счета эталона с фоном 6–8 раз по 1 минуте.

4. Рассчитайте погрешность прямых измерений скорости счета фона, скорости счета эталона с фоном.

5. Рассчитайте коэффициент регистрации и погрешность определения коэффициента регистрации. Представьте результат в виде $K_p = K_p \pm \Delta K_p$.

6. Рассчитайте активность закрытого источника и погрешность определения активности. Представьте результат в виде $A = A_x \pm \Delta A_x$.

7. Обсудите полученные результаты и сделайте выводы.

4. Вопросы для самоконтроля

1. Что такое прямые измерения и косвенные измерения?
2. Какие подходы к расчету погрешности косвенных измерений существуют?
3. Что такое оптимальное время измерений?
4. В чем заключается закон накопления погрешности?
5. Как рассчитать активность и погрешность определения активности по результатам измерения скорости счета неизвестного источника и эталона с фоном и фона?

РАЗДЕЛ 4

Основы дозиметрии и радиационной безопасности

Радиационная безопасность — комплекс мероприятий при работе с применением радиоактивных веществ и других источников ионизирующих излучений, обеспечивающий снижение суммарной дозы от всех видов ионизирующего излучения до предельно допустимой дозы (ПДД).

Предельно допустимая доза (ПДД) — это такое наибольшее значение индивидуальной эквивалентной дозы за календарный год, при котором равномерное облучение в течение 50 лет не может вызвать в состоянии здоровья неблагоприятных изменений, обнаруживаемых современными методами.

Источники ионизирующих излучений подразделяют на закрытые и открытые. **Закрытый источник** излучения по своему устройству (герметичные источники радиоактивного излучения, рентгеновские установки, ускорители и т. п.) исключает попадание радиоактивных веществ в окружающую среду. При работе с закрытыми источниками на организм воздействует только **внешнее излучение**. Снижение дозы внешнего облучения обеспечивается минимально необходимым временем работы в поле излучения, максимально возможным расстоянием от источника до объекта облучения и экранированием либо источника излучения, либо объекта облучения. При работе с **открытыми источниками** возникает опасность попадания радиоактивных веществ через органы дыхания, пищеварительный тракт и через кожный покров внутрь организма, т. е. возникает опасность **внутреннего облучения**. Для снижения дозы внутреннего облучения принимают меры к уменьшению количества попадающих в организм радиоактивных веществ, включающие герметизацию технологического оборудования и рабочих мест, устройство фильтров на вытяжных системах вентиляции, рациональную планировку радиохимических лабораторий, использование индивидуальных средств защиты и соблюдение правил радиационной гигиены.

Для обеспечения радиационной безопасности при нормальной эксплуатации источников излучения необходимо руководствоваться следующими основными принципами:

- непревышение допустимых пределов индивидуальных доз облучения граждан от всех источников излучения (принцип нормирования);
- запрещение всех видов деятельности по использованию источников излучения, при которых полученная для человека и общества польза не превышает риск возможного вреда, причиненного дополнительным облучением (принцип обоснования);
- поддержание на возможно низком и достижимом уровне с учетом экономических и социальных факторов индивидуальных доз облучения и числа облучаемых лиц при использовании любого источника излучения (принцип оптимизации).

Важнейшей частью обеспечения радиационной безопасности является **радиационный контроль**, цель которого — следить за соблюдением норм радиационной безопасности, выполнением санитарных правил и получать информацию о дозах облучения персонала и отдельных представителей населения на территории наблюдаемой зоны.

Радиационному контролю подлежат:

- радиационные характеристики источников излучения, выбросов в атмосферу, жидких и твердых радиоактивных отходов;
- радиационные факторы, создаваемые технологическим процессом на рабочих местах и в окружающей среде;
- радиационные факторы на загрязненных территориях и в зданиях с повышенным уровнем природного облучения;
- уровни облучения персонала и населения от всех источников излучения, на которые распространяется действие НРБ-99/2009.

Основными контролирующими параметрами являются:

- годовая эффективная и эквивалентная дозы;
- поступление радионуклидов в организм и содержание их в организме для оценки годового поступления;
- объемная или удельная активность радионуклидов в воздухе, воде, продуктах питания, строительных материалах и др.;
- радиоактивное заражение кожных покровов, одежды, обуви, рабочих поверхностей;
- доза и мощность дозы внешнего излучения;
- плотность потока частиц и фотонов.

Если работа проводится с закрытыми источниками ионизирующих излучений, можно ограничиться измерением дозы гамма-излучения в основных и вспомогательных помещениях, на рабочих местах посто-

янного и временного пребывания обслуживающего персонала. При осуществлении работы с открытыми радиоактивными веществами, когда возможно появление радиоактивных газов и аэрозолей, помимо измерения уровней внешних потоков радиации необходимо проводить контроль загрязненности воздуха и рабочих поверхностей радиоактивными веществами в рабочих и смежных помещениях, а также загрязненности рук и одежды работающих.

Индивидуальный и групповой дозиметрический контроль проводится в соответствии с МУ 2.6.1.25–2000 «Дозиметрический контроль внешнего профессионального облучения. Общие требования», МУ 2.6.1.26–2000 «Дозиметрический контроль профессионального внутреннего облучения. Общие требования», МУ 2.6.1.14–2001 «Контроль радиационной обстановки. Общие требования».

При проведении радиационного контроля жилых домов, общественных и производственных зданий и сооружений определению подлежат следующие показатели радиационной безопасности:

- мощность эквивалентной дозы гамма-излучения в помещениях зданий;
- среднегодовое значение эквивалентной равновесной объемной активности (ЭРОА) изотопов радона в воздухе помещений зданий.

4.1

Дозиметрический контроль производственных помещений

Для своевременного принятия решений по защите от воздействия ионизирующих излучений необходимо иметь объективную и исчерпывающую информацию о параметрах радиационной обстановки. Поэтому создание эффективной системы дозиметрического контроля является одной из существенных задач радиационной безопасности. Он осуществляется дозиметрической службой учреждения или специально выделенным должностным лицом, а также ведомственными службами с применением соответствующих приборов, методов и расчетных методов. Основной задачей дозиметрической службы является контроль за соблюдением норм радиационной безопасности и основных санитарных правил работы с источниками ионизи-

рующих излучений, выбор методов и точек контроля в пределах производственных помещений и на прилегающей территории, а также установление его периодичности.

Дозиметрический контроль — это система мероприятий, организуемых для контроля радиоактивного облучения населения и определения степени радиоактивного загрязнения техники, производственного оборудования, продовольствия, воды и т. д.

1. Приборы дозиметрического контроля

Приборы, предназначенные для обнаружения и измерения радиоактивных излучений, называются **дозиметрическими**.

Дозиметр — прибор, предназначенный для измерения мощности эквивалентной дозы гамма-излучения, поиска источников гамма-излучения. Основными элементами дозиметрических приборов являются регистрирующие устройства (ионизационная трубка, счетчик), электрическая схема, источник питания, блок преобразования напряжения (рис. 4.1).

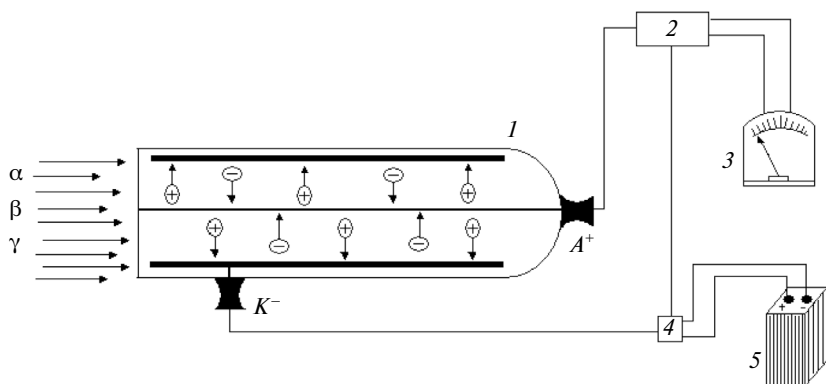


Рис. 4.1. Принципиальная схема устройства дозиметрических приборов: 1 — регистрирующее устройство; 2 — усилитель ионизационного тока; 3 — измерительный прибор; 4 — преобразователь напряжения; 5 — источник питания

Регистрирующее устройство: ионизационная трубка или газоразрядный счетчик 1 представляют собой заполненный воздухом или инертным газом замкнутый объем, внутри которого находятся два электрода. К электродам приложено напряжение от источника постое-

янного тока. При отсутствии радиоактивного излучения в цепи регистрирующего устройства тока не будет, поскольку воздух и инертный газ являются изоляторами. При воздействии радиоактивного излучения на регистрирующее устройство молекулы воздуха (или инертного газа) в нем ионизируются. Положительно заряженные частицы перемещаются к катоду (–), а отрицательные — к аноду (+). В цепи появляется ионизационный ток, для измерения которого служит микроамперметр 3. Источником питания прибора служат батареи или сеть 5, напряжение которых повышается до необходимого значения с помощью специального преобразователя 4.

Для измерений используются различные дозиметрические приборы: дозиметр-радиометр РАДЭКС МКС-1009, дозиметр-радиометр МКС-01 СА1, дозиметры ДКГ-РМ 1621, ДБГ-01 Н и другие.

При радиационном обследовании радиохимических лабораторий кафедры используют дозиметр ДКС-96 с блоком детектирования БДМГ-96, метрологические и технические характеристики следующие:

Диапазон энергий регистрируемого гамма-излученияот 50 кэВ до 3 МэВ

Диапазон измерения мощности эквивалентной дозы

гамма-излученияот 0,1 мкЗв/ч до 1 Зв/ч

Предел основной относительной погрешности

дозиметра (из паспорта на прибор)15 %

Дополнительная погрешность, обусловленная
зависимостью дозиметра-радиометра от энергии
излучения:

относительно излучения Cs-137± 30 %

в режимах измерения непрерывного и кратко-

временного воздействующего излучения.....±15 %

в режиме измерения импульсного излучения.....±30 %

На основании нормативных документов для лабораторий кафедры разработаны схемы радиационного контроля, контрольные уровни и обоснование значений контрольных уровней, основанное на результатах фактической многолетней радиационной обстановки на объекте.

2. Практическое задание

Преподаватель выдает студентам схему дозиметрического контроля лаборатории, в которой проводится занятие, с указанием контрольных точек, подлежащих радиационному обследованию. Такие точ-

ки могут быть отмечены на поверхностях рабочих столов, вытяжных шкафов, у сейфов для хранения радиоактивных веществ, сборников твердых отходов и др.

Студент проводит подготовку дозиметра ДКС-96 к измерениям и проверку его работоспособности в соответствии с рекомендациями, изложенными в соответствующей эксплуатационной документации, подготавливает рабочий журнал (блокнот) для записей результатов измерений.

В обследуемом помещении согласно требованию п. 5.7 МУ 2.6.1.2838–11 дозиметром выполните измерение мощности эквивалентной дозы гамма-излучения (МЭД) в точке, расположенной ориентировочно в центре помещения на высоте 1 м от пола, принимая полученный результат за величину естественного радиационного фона в помещении ($H_{\text{фона}}$, мкЗв/ч). Далее проведите измерения МЭД (H_i , мкЗв/ч) в указанных на схеме контрольных точках, располагая блок детектирования прибора на высоте 5–10 см от исследуемой поверхности. Результаты измерений запишите в рабочий журнал. Измерения проводите до появления на дисплее дозиметра величины коэффициента вариации не более 20 %.

Результат измерения МЭД гамма-излучения представьте в форме:

$$H_i \pm \Delta_i, \text{ мкЗв/ч}, \quad (4.1)$$

где H_i — значение МЭД в i -точке (считывается со шкалы прибора); Δ_i — случайная составляющая погрешности оценки значения результата измерения, определяется как произведение H_i на погрешность измерений, считываемую со шкалы прибора.

Результаты измерений запишите в рабочий журнал в виде табл. 4.1.

Таблица 4.1

Результаты измерений МЭД гамма-излучения в контрольных точках

№ к. т.	Место расположения контрольной точки	Показания на дисплее прибора		Результат измерений $H_i \pm \Delta_i$, мкЗв/ч
		H_i , мкЗв/ч	%	
1				
2				
3				
4				
...				

По результатам измерений оформляют протокол дозиметрического контроля и делают вывод о радиационной обстановке в лаборатории.

Мощность эквивалентных доз гамма-излучения не должна превышать установленной в нормативных документах: значение МЭД в контрольных точках для внеклассных помещений не более 1 мкЗв/ч (п. 1.7 ОСПОРБ-99/2010), значение МЭД естественного гамма-фона в производственных помещениях не должна превышать 0,6 мкЗв/ч (п. 5.2.2 ОСПОРБ-99/2010). При превышении значения МЭД в контрольной точке более 1 мкЗв/ч следует установить причины превышения и рекомендовать возможные защитные мероприятия.

3. Вопросы для самоконтроля

1. Каковы основные задачи дозиметрического контроля?
2. Какие объекты подлежат радиационному контролю?
3. Каково нормируемое значение эффективной дозы облучения природными источниками всех работников, включая персонал?
4. Назовите пути ограничения облучения населения техногенными источниками излучения.
5. Какие мероприятия проводят при превышении значения МЭД гамма-излучения в контрольной точке более 1 мкЗв/ч?

4.2

Проведение радиационно-гигиенического обследования жилых и общественных помещений

Радиационное обследование помещений проводят с целью получения данных о радиационной обстановке в помещениях на всех стадиях строительства, реконструкции, капитального ремонта и эксплуатации зданий или сооружений жилищного и социально-бытового назначения. Результаты обследования используют для оценки степени соблюдения требований радиационно-гигиенических нормативов, установленных для помещений жилищного и социально-бытового назначения.

Основными источниками ионизирующего излучения в помещениях являются природные радионуклиды (^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K), содержащиеся в строительных материалах, конструкциях зданий и сооружений, а также продукты распада радона (^{222}Rn) и торона (^{220}Tn), присутствующие в воздухе помещений. Вместе с тем на этапе эксплуатации жилых или общественных помещений могут быть обнаружены неучтенные радиоактивные вещества в виде локальных источников ионизирующего излучения (радионуклидные источники, элементы устройств со светосоставом постоянного действия) или участков с радиоактивным загрязнением.

Радиационное обследование проводят в помещениях, состояние которых позволяет обеспечить свободный доступ к обследуемой поверхности пола и стен. Климатические условия в месте выполнения работ должны соответствовать условиям эксплуатации применяемых средств измерений. Радиационное обследование помещений кафедры проводят с применением дозиметра ДКС-96 с блоком детектирования БДМГ-96.

Порядок проведения радиационно-гигиенического обследования помещений в жилых и общественных зданиях при приемке их после завершения строительства (реконструкции или капитального ремонта), а также при их эксплуатации определяют в соответствии с МУ 2.6.1.2838–11.

1. Порядок проведения радиационного обследования

При радиационном обследовании помещений в жилых и общественных зданиях выполняют следующие действия:

- измеряют мощность эквивалентной дозы гамма-излучения (МЭД) естественного радиационного фона территории, на которой располагается здание с обследуемым помещением;
- проводят предварительную оценку радиационной обстановки в помещении с целью выявления локальных радиационных аномалий в ограждающих конструкциях с повышенным уровнем МЭД;
- выполняют измерение МЭД в обследуемом помещении;
- по результатам измерений и последующих вычислений делают вывод о соответствии радиационной обстановки помещения нормативу, приведенному в п. 5.1. МУ 2.6.1.2838–11.

Измерение МЭД внешнего гамма-излучения на прилегающей территории

Измерения МЭД внешнего гамма-излучения на прилегающей территории H_0 (мкЗв/ч) производятся вблизи обследуемого здания не менее чем в 5 точках (пунктах), расположенных на расстоянии от 30 до 100 м от здания и не ближе 20 м друг от друга. Точки измерений следует выбирать на участках местности с естественным грунтом, не имеющих локальных техногенных изменений (щебень, песок, асфальт) и радиоактивных загрязнений. При измерениях блок детектирования располагают на высоте 1 м над поверхностью земли. Время измерения должно выбираться таким, чтобы случайная составляющая погрешности оценки значения результата измерения не превышала 20 %. В этом случае значение H_{0i} считывается со шкалы приборов, а Δ_{0i} определяется как произведение H_{0i} на статистическую погрешность измерений, считываемую со шкалы прибора.

В качестве оценки измеренного значения МЭД гамма-излучения на прилегающей территории за H_0 принимают *наименьшее* из полученных результатов измерений H_{0i} в i -ой точке, а за случайную составляющую погрешности этого результата Δ_0 — соответствующую величину для результата измерений в этой точке. Результат измерения МЭД гамма-излучения на открытой местности вблизи обследуемого здания представляют в форме:

$$H_0 \pm \Delta_0, \text{ мкЗв/ч.} \quad (4.2)$$

Предварительная оценка радиационной обстановки в помещении

Для предварительной оценки радиационной обстановки в помещении с целью выявления возможных локальных радиационных аномалий проводят обход по периметру комнаты, производя замеры на высоте 1 м от пола на расстоянии 5–10 см от стен, и по осям комнаты, производя замеры на высоте 5–10 см над полом. При движении блок детектирования перемещают зигзагообразно вверх-вниз (или влево и вправо при обследовании пола) на ширину 0,5–0,7 м относительно линии маршрута передвижения. При обследовании пола перемещаться следует, располагая блок детектирования прибора впереди себя, чтобы ступать уже на обследованную поверхность. Маршрут движения должен пролегать так, чтобы последовательно, без пропусков была обследована вся поверхность пола и стен. В течение всего времени обследования проводят непрерывное прослушивание частоты сигналов и наблюдение за показаниями прибора. Слышимое увеличение частоты звукового сигнала и возрастание показаний прибора

является основанием для снижения на этом участке скорости перемещения и детального обследования аномального участка.

В режиме «свободного поиска» определяют границы этого участка и место, где наблюдается максимум показаний прибора. Если показания дозиметра в 2 раза или более превышают среднее значение, характерное для остальной части ограждающих конструкций помещения, то обнаруженный участок маркируется (например, с помощью мела или маркировочной ленты), на плане помещения отмечают место его расположения и точку локального максимума. В дальнейшем принимаются меры по устранению обнаруженного аномального участка, после чего измерения в данном помещении повторяют. Если по результатам гамма-съемки в стенах и полу помещения не выявлено зон с показаниями мощности дозы, превышающими значение 0,3 мкЗв/ч, то считается, что локальные радиационные аномалии в помещении отсутствуют.

Измерение мощности эквивалентной дозы внешнего гамма-излучения в помещении

Измерения МЭД внешнего гамма-излучения в обследуемом помещении ($H_{\text{пом}}$) выполняют в точке, расположенной в его центре на высоте 1 м от пола. Время измерения должно выбираться таким, чтобы случайная составляющая погрешности оценки значения результата измерения не превышала 20 %. В этом случае значение $H_{\text{пом}}$ считывается со шкалы приборов, а $\Delta_{\text{пом}}$ определяется как произведение $H_{\text{пом}}$ на статистическую погрешность измерений, считываемую со шкалы прибора. Результат измерения МЭД гамма-излучения представляют в форме:

$$H_{\text{пом}} \pm \Delta_{\text{пом}}, \text{ мкЗв/ч.} \quad (4.3)$$

Число обследуемых помещений должно быть достаточным для выявления тех, в которых мощность дозы гамма-излучения может превышать установленный норматив, а также для оценки ее *максимальных* значений в типичных помещениях (по функциональному назначению, занимаемой площади, на этаже, в подъезде, а также по типу использованных строительных материалов). Результаты измерений записывают в рабочий журнал.

2. Оформление результатов обследования

Результаты радиационного обследования помещений оформляют в виде протокола. Результаты измерений и вычислений записывают в табл. 4.2, 4.3.

Таблица 4.2

Результаты измерения МЭД внешнего γ -излучения на прилегающей территории

№ п/п	Показания на дисплее прибора		$H_{0i} \pm \Delta_{0i}$, мкЗв/ч	$H_0^{\min} \pm \Delta_0$, мкЗв/ч
	H_{0i}	%		
1				
2				
...				

Если по результатам обследования территории, прилегающей к жилому дому и общественному зданию, для значения мощности дозы выполняется условие:

$$H_0^{\min} \pm \Delta_0 \leq 0,3, \text{ мкЗв/ч}, \quad (4.4)$$

то территория соответствует требованиям санитарных правил и гигиенических нормативов по мощности дозы гамма-излучения.

Таблица 4.3

Результаты измерения МЭД внешнего гамма-излучения в помещении

Расположение точки измерения	Показания на дисплее прибора		$H_{\text{пом}} \pm \Delta_{\text{пом}}$, мкЗв/ч	$H_{\text{пом}}^{\max} \pm \Delta_{\text{пом}}$, мкЗв/ч
	$H_{\text{пом}}$	%		
...				

Если для мощности дозы гамма-излучения в помещениях жилых и общественных зданий выполняется условие:

$$H_{\text{пом}}^{\max} - H_0^{\min} \pm \Delta_H \leq 0,3, \text{ мкЗв/ч}, \quad (4.5)$$

то они соответствуют требованиям нормативных документов по данному показателю. В выражении (4.5) Δ_H — абсолютная неопределенность результата измерения мощности дозы гамма-излучения в поме-

щении, определяемая в соответствии с руководством по эксплуатации дозиметра.

Если по результатам измерений условие (4.4) и/или (4.5) не выполняется, то принимаются меры по выявлению причин повышенного значения мощности дозы гамма-излучения и решается вопрос о возможности их устранения, после чего измерения в данном помещении повторяют.

3. Вопросы для самоконтроля

1. Какие величины нормируются при оценке радиационно-гигиенической обстановки в помещении жилищного и социально-бытового назначения?
2. Каков порядок проведения измерений МЭД на открытой территории и в помещении?
3. Каков порядок поиска наличия радиационных аномалий в обследуемом помещении?
4. Какие участки территории и ограждающих сооружений принимают за локальные радиационные аномалии?
5. При каком условии радиационно-гигиеническая обстановка в помещении считается удовлетворительной?

РАЗДЕЛ 5

Основные источники радиационного воздействия на окружающую среду

Радиационное воздействие на окружающую среду и на человека формируется в результате действия естественных и искусственных источников излучения. Естественный радиационный фон формируется космическим излучением, естественными радионуклидами, находящимися в земной коре, природных водах и атмосферном воздухе, которые обуславливают внешнее облучение. Кроме того, естественные радионуклиды попадают в живые организмы, в том числе организм человека, обуславливая их внутреннее облучение. Уровень радиации из естественных ее источников остается практически постоянным. На начальных стадиях развития Земли естественный радиационный фон был во много раз выше, чем сейчас. Его уменьшение связано с распадом естественных радионуклидов. Однако в течение последних нескольких столетий его интенсивность для одних и тех же регионов значительно не менялась.

Роль искусственных источников ионизирующих излучений с развитием науки, техники, широким использованием ядерных установок в мирных целях (а в прошлом — и в военных целях) возрастает. Все это приводит к увеличению дозы облучения как отдельного человека, так и населения Земли в целом. Неизбежным является попадание искусственных радионуклидов в объекты окружающей среды и их включение в биогеохимические процессы. В отличие от естественного фонового облучения индивидуальные дозы от искусственных источников ионизирующего излучения сильно различаются не только для персонала, но и для населения в целом. Для оценки уровня искусственной радиации важно соизмерить ее с естественным фоном.

Воздействие различных источников радиации на человеческую популяцию в основном формируется естественным фоновым облучением и в меньшей, но значительной степени — искусственным фо-

ном и облучением технологически измененного естественного фона. В табл. 5.1 приведены данные по средним индивидуальным эффективным дозам облучения населения мира и России. Основными источниками радиационного воздействия являются космическое излучение и радионуклиды естественного происхождения среди естественных источников излучения, выбросы ТЭС и фосфогипс, используемый в строительстве, среди источников технологически измененного фона, и рентгенодиагностические процедуры среди искусственных источников фона.

Таблица 5.1

**Оценка среднегодовых эффективных доз
от различных источников радиационного воздействия, мкЗв/год**

Источник	Средняя эффективная доза	
	Мир	Россия
Естественные источники		
Космическое излучение	390	460
внешнее облучение	380	450
внутреннее облучение	10	10
Естественные радионуклиды	2050	1910
внешнее облучение	480	440
внутреннее облучение	1570	1470
Сумма	2440	2370
внешнее облучение	860	890
внутреннее облучение	1580	1480
Технологически измененный фон		
Полеты на самолетах	0,6	—
Фосфатные руды	60	—
Угольные ТЭС	2,0 ¹	0,5 ²
Отопление жилищ и приготовление пищи	25	—
Предметы широкого потребления	0,01	—
Сумма	90	—
Искусственный фон		
Медицинские обследования	400	1070
Ядерные взрывы	5,5	5,9
внешнее облучение	2,9	3,2
внутреннее облучение	2,6	2,7
АЭС	0,2 ³	<0,1 ⁴
Сумма	410	1080
Сумма воздействий	3000	3500

¹ Суммарная мощность 10³ ГВт (эл). ² Суммарная мощность 76 ГВт (эл).

³ Суммарная мощность 350 ГВт (эл). ⁴ Суммарная мощность 21 ГВт (эл).

Суммарная индивидуальная эффективная доза для жителей РФ оценивается в 3,5 мЗв/год, а для населения мира 3 мЗв/год. Средние цифры по дозовым нагрузкам от радиации естественной и технологически измененного фона для населения РФ и мира практически совпадают.

Контроль за радиоактивным загрязнением окружающей среды осуществляется системой радиационного мониторинга, которая включает как определение мощности экспозиционной дозы гамма-излучения, так и общую активность α -, β - и γ -излучателей и активность отдельных радионуклидов в различных объектах окружающей среды.

5.1

Определение удельной активности проб почвы

1. Радиоактивность почв

Природная радиоактивность почв обусловлена активностью почвообразующих горных пород, радионуклидов, выщелачиваемых грунтовыми водами или эманлирующих из горных пород, а также активностью осаждающихся на поверхности почвы космогенных радионуклидов. Основным фактором среди перечисленных являются материнские породы, участвующие в почвообразовании. Большую удельную активность имеют почвы, связанные с продуктами разрушения гранитов и фосфоритов. Вклад космогенных радионуклидов в радиоактивность почв очень мал.

За счет разного вымывания и осаждения радионуклидов из пород грунтовыми водами они неравномерно распределяются по глубине почвы. В глубинных слоях концентрируется уран за счет вымывания растворимых фракций с поверхностных горизонтов, торий в основном располагается в поверхностных слоях, поскольку его соединения плохо растворимы. Также к поверхностным слоям тяготеет калий, обладающий высокой биологической активностью.

Искусственные радионуклиды, попадая в окружающую среду из различных источников (в результате испытаний ядерного оружия, штатного режима работы и аварий на предприятиях ядерного

топливного цикла, использования радионуклидов в медицине), могут не только рассеиваться в биосфере, но и концентрироваться неорганической составляющей и живым веществом биосферы. Закономерности концентрирования связаны с особенностями химического строения минералов и почв.

Почва представляет собой органо-минеральную систему, которая в зависимости от своего химического и минералогического состава обладает большей или меньшей способностью концентрировать радионуклиды.

Минеральная составляющая почвы образуется при разрушении горных пород (минералов) в результате процессов выветривания. Магматические породы образовались в глубинах земли в условиях высокой температуры и давления, в отсутствие кислорода, углекислоты и воды. При выходе на земную поверхность (в результате вулканических извержений, тектонических движений и размыва земной коры) такие породы оказываются в совершенно иной термодинамической обстановке чем та, в которой происходило их образование. На земной поверхности при низких температуре и давлении на них воздействуют поверхностные и грунтовые воды, растворенные в воде кислород, углекислота и органические кислоты. В новых условиях кристаллические горные породы оказываются неустойчивыми. Они преобразуются физически и химически. Совокупность всех явлений такого преобразования называется выветриванием. Из массивных твердых тел они превращаются в обломочные рыхлые образования. Изменяется и их химический состав. По химическому составу большинство минералов представлены кислородными соединениями: оксидами и силикатами. Земная кора почти на 95% состоит из силикатных минералов (класс «силикаты»).

В состав почв входят кварц, цеолиты (гейландит, клиноптилолит и др.), глинистые минералы (монтмориллонит, каолинит, вермикулит) и слюды (биотит, глауконит). Глины являются продуктами разрушения алюмосиликатов (вторичные алюмосиликаты). Глинистые минералы образуются уже не только в результате процессов выветривания, но и биогенным путем (из продуктов минерализации растительных остатков).

Силикаты различаются по своему составу, однако в основе их лежат одинаковые структурные элементы. Главным элементом структуры выступает кремнекислородный тетраэдр $[\text{SiO}_{4/2}]^0$, в вершинах которого располагаются четыре иона кислорода, а в центре — ион кремния. Многие силикаты имеют сложный и непостоянный состав. В силикатной решетке часть ионов Si^{4+} может быть замещена иона-

ми Al^{3+} . Несмотря на большой размер иона Al^{3+} ($r = 0,57 \text{ \AA}$) по сравнению с ионом Si^{4+} ($r = 0,39 \text{ \AA}$), такое замещение теоретически вполне оправдано. В результате подобного замещения образуется алюмоокислородный комплекс $[AlO_{4/2}]^{-}$, несущий избыточный отрицательный заряд. Для обеспечения электронейтральности системы необходимо присоединение того или иного катиона, что и достигается адсорбцией ионов щелочных или щелочноземельных металлов. Адсорбированные катионы не связаны с какими-либо определенными местами в кристаллической решетке и располагаются в ее пустотах, подвижны и могут обмениваться на другие катионы. В зависимости от того, в каких структурных элементах атомных решеток минералов происходят процессы замещения, изменяется и способность к обмену компенсирующих катионов. Одни катионы будут связаны более прочно, другие слабее.

Таким образом, алюмосиликаты и продукты их преобразования, входящие в состав почв, обладают сорбционной способностью, наибольшая селективность характерна по отношению к радионуклидам цезия и стронция.

Органическая составляющая почвы и донных отложений представляет собой остатки растений, микроорганизмов и животных, обитающих в почве или воде. По составу это комплекс органических соединений, состоящий из *гумусовых* и *негумусовых* (белков, углеводов, лигнина, смол и т. д.) *веществ*.

Гумусовые вещества — высокомолекулярные азотсодержащие органические соединения циклического строения и кислотной природы. На их долю приходится 60–70 % от всего органического углерода почв. Гумусовые вещества гетерогенны, они делятся на фракции, которые при достаточно однородном типе строения различаются по химическому составу, размеру частиц и степени подвижности. Принято различать две основные группы гумусовых кислот: группа темноокрашенных кислот — *гуминовые кислоты*; группа, окрашенная в желтый цвет — *фульвокислоты*.

Гуминовые и фульвокислоты содержат большое количество функциональных групп, способных к ионному обмену. Наиболее важными из них являются:

- $COOH$ — карбоксильная;
- OH — фенольная (присоединена к бензольному кольцу);
- OSN_3 — метоксильная.

Водород, входящий в состав функциональных групп, способен обмениваться на другие катионы. В боковые цепи включаются группы: $R=N$, $R=NH$, $R-NH_2$, $R_1-N=R_2$. В составе гуминовых кислот могут

быть пяти- и шестичленные кольца бензола, пиридина и др. Гуминовые и фульвокислоты способны к обменным реакциям со щелочными и щелочноземельными катионами.

Согласно всему вышеуказанному, радионуклиды могут накапливаться в почве в зависимости от ее химического и минералогического состава, т. к. будет отличаться поглотительная емкость. Наибольшей сорбционной способностью и емкостью обладают плодородные почвы, в которых много гумуса. Лучше всего в них фиксируется радионуклид ^{137}Cs (примерно на 90 %), который в основном накапливается в поверхностном слое. Также могут сорбироваться радионуклиды Sr и Се, но они легко вступают в обменные реакции, что определяет их способность мигрировать в глубже лежащие слои. В поверхностном слое могут сорбироваться радионуклиды Co, Zn, Po, Y, в глубже лежащие слои мигрируют Ru, Zr, Nb и др. Особо нужно сказать о накоплении в почве трансурановых элементов, например изотопа плутония ^{239}Pu . Трансурановые элементы склонны к гидролизу и могут осаждаться на поверхности частиц, поэтому концентрируются они в основном в почве и донных отложениях. Нерастворимые продукты гидролиза взаимодействуют с поверхностью минеральных и органических фракций почвы. При этом сорбция твердой фазой может протекать за счет механизмов, отличных от ионного обмена.

Природная радиоактивность почв будет определяться такими радионуклидами, как ^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th . Искусственная радиоактивность — в основном долгоживущими продуктами деления ^{137}Cs и ^{90}Sr и трансурановыми элементами вследствие их глобального рассеяния. При анализе почв на территориях, подвергшихся радиоактивному загрязнению в результате ядерно-физических инцидентов, необходимо принимать во внимание и относительно короткоживущие изотопы ^{95}Zr — ^{95}Nb , ^{106}Ru , ^{144}Ce — ^{144}Pr .

Для оценки β -радиоактивного загрязнения почвы отобранные пробы прокалывают, затем готовят толстослойный препарат. Толстослойным называют препарат такой толщины, дальнейшее увеличение которой не приводит к изменению регистрации β -частиц, испускаемых из нижнего слоя препарата. Для смешанных β - и γ -излучающих нуклидов толщина слоя должна быть ≈ 40 мм и более.

Для определения активности пробы почвы используют относительный метод измерения. Скорость счета препарата сравнивается со скоростью счета образцового источника (того же нуклида, активность которого определяют в пробе, в той же геометрии и желательной той же плотности), активность которого известна.

2. Практическое задание

1. На радиометрической установке проведите измерение пробы почвы ($m = 50$ г), эталонного образца и фона в течение времени, обеспечивающего относительную погрешность не выше 5 % для доверительной вероятности 0,95 (рекомендовано 5 раз по 100 с). Результаты измерения и расчета средней скорости счета и выборочной дисперсии занесите в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Результаты измерений и первичной обработки

№ п/п	Почва	Эталон	Фон
	$I_{\text{пс}}$, имп/100 с	$I_{\text{эс}}$, имп/100 с	$I_{\text{ф}}$, имп/100 с
1			
2			
...			
n			
\bar{I}	$\bar{I}_{\text{пс}}$	$\bar{I}_{\text{эс}}$	$\bar{I}_{\text{ф}}$
S^2	$S_{\text{пс}}^2$	$S_{\text{эс}}^2$	$S_{\text{ф}}^2$

2. По результатам измерений рассчитайте коэффициент регистрации: $K_p = I_3 / (A_3 \cdot \Delta t)$, имп/расп, где $I_3 = \bar{I}_{\text{эс}} - \bar{I}_{\text{ф}}$ — скорость счета эталона, Δt — время единичного измерения (в данном случае $\Delta t = 100$ с), A_3 — активность эталонного источника. Бета-активность эталонного образца KCl массой ($m = 50$ г), обусловленную K-40, рассчитайте при условии, что его содержание в природной смеси изотопов 0,0119 %, $T_{1/2} = 1,28 \cdot 10^9$ лет, схема распада: 11 % K-захват, 89 % β^- -распад.

3. Рассчитайте активность пробы почвы $A_{\text{п}} = \frac{I_{\text{п}}}{K_p \cdot \Delta t}$, где $I_{\text{п}} = \bar{I}_{\text{пс}} - \bar{I}_{\text{ф}}$ — скорость счета пробы.

4. Рассчитайте погрешность определения β -активности пробы почвы как погрешность косвенных измерений в соответствии с рекомендациями лабораторной работы 3.3 данного пособия. Результаты представьте в виде $A_{\text{п}} \pm \Delta A_{\text{п}}$.

5. На основании полученных результатов сделайте вывод о радиоактивном загрязнении почвы и возможности ее хозяйственного использования.

3. Вопросы для самоконтроля

1. Назовите причины, обуславливающие радиоактивность почв.
2. Какие радионуклиды могут присутствовать в пробе почвы, отобранной на территории, загрязненной в результате Чернобыльской аварии.
3. Требования, предъявляемые к эталонам. Почему в качестве эталона выбран КСI?
4. Назовите нормативы по β -излучению, установленные для твердых радиоактивных отходов и нормативы, ограничивающие использование в хозяйственной деятельности твердых материалов, сырья и изделий (ОСПОРБ-99/2010).

5.2

Определение естественных и искусственных радионуклидов в объектах окружающей среды методом γ -спектрометрии

Определение радионуклидов в объектах окружающей среды представляет многоступенчатый процесс, включающий отбор пробы, предварительное концентрирование, отделение определяемого компонента от мешающих, собственно количественное определение, например измерение радиоактивности, и обработку полученных результатов. Многие методы не требуют обязательного растворения пробы и отделения определяемого радионуклида от сопутствующих компонентов (недеструктивные методы). К недеструктивным методам анализа относятся, в частности, γ -спектрометрия и инструментальный нейтронно-активационный анализ.

При выборе метода определения радионуклида необходимо учитывать:

- схему распада определяемого радионуклида и дочерних радионуклидов: тип и энергию испускаемых частиц и/или квантов, период полураспада;
- предположительный диапазон содержания определяемого радионуклида в объекте и соответственно объем пробы, доста-

точный для анализа; нужно ли предварительное концентрирование;

- предположительный состав матрицы (матрица — совокупность основных компонентов, входящих в состав анализируемого объекта). Особое внимание следует уделить радионуклидному составу пробы и изотопам определяемого элемента, которые могут в ней содержаться. Исходя из этих данных, следует выбрать методику химического разделения компонентов пробы;
- соотношение временных и финансовых затрат на различные виды анализа.

Таким образом, выбор метода определения и требования, предъявляемые к нему, определяются задачей, требованиями по чувствительности, метрологическими характеристиками, а также возможностями его реализации. Наиболее благоприятная ситуация складывается тогда, когда для определения можно применить метод γ -спектрометрии и диапазон активности определяемых радионуклидов таков, что не требуется предварительное концентрирование. Для качественного анализа требуются современные γ -спектрометры с высоким разрешением, а для решения задач количественного анализа, кроме того, требуются соответствующие аттестованные эталонные источники, т. к. ограничиться использованием ОСГИ не удастся. В идеале эталонные источники должны соответствовать исследуемой пробе по радионуклидному составу, вплоть до близкого значения активности, составу матрицы и измеряться в той же геометрии. Если есть эталонный образец данного радионуклида, то можно провести его измерение, определить коэффициент регистрации для данной энергии и воспользоваться процедурой перехода от числа импульсов к активности, которая обычно реализуется в радиометрии.

Основные принципы метода γ -спектрометрии и его реализация описаны в лабораторной работе 2.2.

1. Практическое задание

При выполнении работы используется γ -спектрометр с полупроводниковым или сцинтилляционным детектором.

1. Познакомьтесь с устройством и принципом работы γ -спектрометра.

2. Проведите калибровку по энергии, разрешению и эффективности регистрации с использованием источников, входящих в комплект ОСГИ.

3. Снимите спектр образца почвы, предложенного для исследования. Проведите идентификацию содержащихся в пробе радионуклидов. По результатам измерений и расчетов заполните табл. 2.3.

4. Снимите спектр эталонов, которые содержат радионуклиды, присутствующие в образце почвы, и выполнены в соответствующей геометрии. Рассчитайте коэффициенты регистрации для каждого радионуклида.

5. Определите абсолютную активность пробы почвы с использованием найденного значения коэффициента регистрации и погрешность определения активности. Результаты представьте в виде $A_i \pm \Delta A_i$ для каждого идентифицированного радионуклида.

6. Обсудите полученные результаты и сделайте выводы.

2. Вопросы для самоконтроля

1. Возможности использования метода γ -спектрометрии для анализа объектов окружающей среды.
2. Каким образом можно определить радионуклиды, загрязняющие почву, и их активность?
3. Требования к эталонным источникам в анализе объектов окружающей среды методом γ -спектрометрии.

РАЗДЕЛ 6

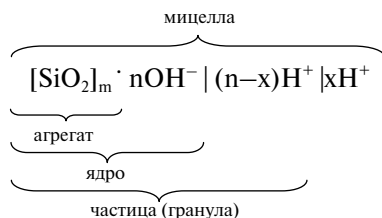
Состояние радионуклидов-микрокомпонентов в водных растворах

Под термином «состояние» в радиохимии подразумевается совокупность всех форм, образованных радионуклидом в водном растворе: простые акваионы; ионные пары или внешнесферные комплексы; комплексные ионы, образованные центральным ионом и лигандами различной химической природы; моноядерные продукты гидролиза; полиядерные гидроксокомплексы; истинные радиокolloиды; псевдордиокolloиды.

Знание форм состояния радионуклидов чрезвычайно важно, так как они определяют поведение радионуклида в любых техно-логических операциях. Поэтому представляют интерес расчетные и экспериментальные методы определения форм состояния радионуклидов в различных условиях.

К **ионно-дисперсным формам** относятся простые акваионы, моноядерные, полиядерные и гетрополиядерные комплексы. Описание ионодисперсных форм обычно осуществляют с позиций образования комплексных соединений. Описание процесса образования гидроксокомплексов можно также проводить как реакций гидролиза или протолиза.

Простейшая модель строения коллоидной частицы может быть рассмотрена на основании представлений о двойном электрическом слое (ДЭС): на примере оксида кремния



В общем случае коллоидные частицы, агрегаты которых состоят из радионуклидов, называются **истинными радиокolloидами**. Если радионуклид входит в состав коллоидной частицы в результате сорбционных процессов, занимая любое положение в двойном электрическом слое, то образуются радиокolloиды сорбционного типа, которые называются **псевдокolloидами**.

Первые сведения о природе коллоида можно получить на основе величины ПР труднорастворимых соединений: определить область, в которой микрокомпонент может давать самостоятельную фазу и сравнить с результатами опытов. Если коллоиды образуются до достижения ПР, то они являются псевдордиокolloидами, если для появления коллоидных свойств необходимо превышение ПР — это истинные коллоиды.

Для решения вопроса о формах состояния радионуклидов применяют комплексный подход, сочетающий термодинамический расчет форм состояния микрокомпонентов в растворе, растворимости труднорастворимых соединений с учетом процессов комплексообразования, и экспериментальные методы исследования форм состояния радионуклидов в водных растворах:

- методы межфазного распределения (соосаждение, сокристаллизация, сорбция, экстракция);
- электрохимические методы (электролиз, электрофорез, электродиализ);
- коллоидно-химические методы (центрифугирование и ультрацентрифугирование, фильтрация и ультрафильтрация, диализ, радиография).

В целом адекватную картину можно получить только в сочетании расчетных и экспериментальных методов, в результате одновременного изучения адсорбционных и коллоидных свойств радионуклида, а подбор используемых методов определяется не только их доступностью, но и индивидуальными свойствами и особенностями физико-химического поведения изучаемого радионуклида.

6.1

Определение состояния радионуклидов в растворе методом ультрафильтрации**1. Ультрафильтрация как экспериментальный метод определения форм состояния радионуклидов в водных растворах**

Метод ультрафильтрации позволяет непосредственно установить наличие в растворе частиц коллоидных размеров. Разделение ионной и коллоидной фракций происходит путем пропускания раствора через ультрафильтры, обладающие различным диаметром пор. При этом коллоидные частицы размером, превышающим размер пор, задерживаются ультрафильтром.

В качестве ультрафильтров могут быть использованы мембраны, имеющие различный диаметр пор. В зависимости от размера пор для фильтрования применяют вакуум или проводят фильтрование под давлением. Доля коллоидной формы может быть вычислена по формуле:

$$\alpha_K = 1 - \frac{A_{\text{уд.фг}}}{A_{\text{уд.0}}} = 1 - \frac{I_{\text{фг}}}{I_0}, \quad (6.1)$$

где $A_{\text{уд.фг}}$ и $A_{\text{уд.0}}$ ($I_{\text{фг}}$ и I_0) — удельная активность (скорость счета) фильтра и раствора соответственно. Размер коллоидных частиц определяется размером пор фильтра. На рис. 6.1 приведены данные по распределению коллоидных частиц циркония по размерам в зависимости от рН, полученные методом ультрафильтрации через ядерные фильтры производства ОИЯИ (г. Дубна) с размером пор 0,1; 0,5; 1,1 мкм. Несмотря на ряд преимуществ метода ультрафильтрации, основным затруднением в его применении является влияние адсорбции на фильтре и материале фильтрующей установки, которое иногда очень трудно учесть или исключить. Экспериментальное исследование форм состояния радионуклидов методом ультрафильтрации обычно проводят в зависимости от рН и состава раствора, концентрации радионуклида, времени выдержки растворов и т. п., выбирая факторы после предварительного анализа системы.

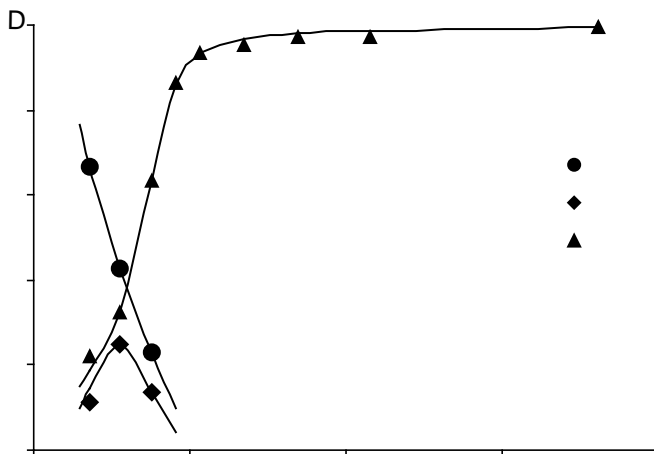


Рис. 6.1. Распределение коллоидов циркония по размерам

Например, торий и иттрий свойственны процессы гидролиза с образованием труднорастворимых соединений. Для них необходимо учитывать возможность образования как псевдоколлоидов, так и истинных коллоидов. Поэтому необходимо проводить определение доли коллоидов не только в зависимости от pH, но и от концентрации исследуемого компонента. Основной причиной образования псевдоколлоидов во многих природных и техногенных системах является присутствие в составе растворов сильно гидролизующихся элементов, концентрация которых достаточна для образования истинных коллоидов. Например, в природных водах может быть повышенное содержание железа. Железо (III) способно образовывать истинные коллоиды при значениях pH, свойственных природным водам. Это может обуславливать образование псевдоколлоидов и особенности физико-химического поведения радионуклидов, присутствующих в природных водах.

2. Практическое задание

Для исследования могут быть предложены различные системы, содержащие естественные и искусственные радионуклиды: уран, торий, ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y . Исследуемым раствором является пресная вода или растворы с различным содержанием. В качестве основных компо-

нентов, обуславливающих образование псевдоколлоидов перечисленных радионуклидов, может быть железо, цирконий и т. п. Основными факторами, которые влияют на образование истинных и псевдоколлоидов в большинстве систем, являются рН раствора и концентрация компонентов.

Данная лабораторная работа имеет исследовательский характер, поэтому конкретные условия выполнения работы и измерений обсуждаются с преподавателем. Далее, в качестве примера, приведены лишь общие рекомендации по определению доли коллоидов исследуемого компонента в зависимости от рН.

1. Отберите пробу 0,5 мл раствора, содержащего исследуемый радионуклид, для определения скорости счета исходного раствора I_0 .

2. В 6–10 стаканов отберите по 5–10 мл исследуемого раствора. В каждом из стаканов установите заданное значение рН в диапазоне 2–12, добавляя минимальные (чтобы не изменить общий объем) объемы растворов HCl или NaOH.

3. Подготовленные растворы выдержите 15–30 минут. В каждом растворе измерьте установившееся значение рН.

4. Пробу отфильтруйте под вакуумом через ядерный фильтр с известным размером пор. Отберите пробу фильтрата 0,5 мл для определения $I_{\text{фр}}$. Пробу высушите и измерьте в соответствии с методикой измерения исследуемого радионуклида. Проведите измерение фона $I_{\text{ф}}$.

5. По результатам измерений рассчитайте α_k , результаты занесите в табл. 6.1 и постройте график в координатах « α_k — рН».

Таблица 6.1

Результаты измерений и расчета доли коллоидов

№ п/п	рН	I_c , имп/мин				\bar{I} , имп/мин	$\bar{I} - \bar{I}_{\text{ф}}$	α_k
		1	2	3	4			
1								
2								
...								
	$I_{\text{ф}}$							
	I_0							

6. Проанализируйте полученную зависимость и сделайте выводы об образовании коллоидов исследуемого радионуклида. Привлекая данные о химических свойствах изучаемого радионуклида, концентрации и составе исследуемого раствора, выскажите предположение о виде коллоидов.

3. Вопросы для самоконтроля

1. Какие формы состояния радионуклидов вы знаете? Что такое истинно растворенные формы и коллоидные формы?
2. Условия образования истинных и псевдоколлоидов.
3. Расчетные и экспериментальные методы анализа природы коллоидов.

6.2

Исследование состояния тория-234 в водном растворе сорбционным методом

1. Сорбционный метод исследования состояния микроколичеств веществ в водном растворе

Проблема состояния микрокомпонентов в водных растворах возникла в радиохимии уже в начале XX века. К этому времени появились экспериментальные факты, свидетельствующие о том, что многие элементы конца периодической системы, такие как торий, висмут, таллий, свинец, химические свойства которых были достаточно хорошо известны, находясь в микроконцентрациях в водных растворах, часто ведут себя совершенно непредсказуемым образом. Было установлено, что решающую роль в этих аномалиях играют процессы сорбции и коллоидообразования. Ниже рассматривается сорбционный метод исследования состояния микроколичеств веществ в водном растворе.

Сорбат — микрокомпонент представлен единственной формой

В этом случае его сорбционное поведение описывается законом Генри:

$$\overline{C}_M = K_d \cdot C_M \text{ или } \varepsilon = K_d \cdot [m], \quad (6.2)$$

где \overline{C}_M — концентрация микрокомпонента в твердой фазе, C_M — концентрация микрокомпонента в растворе в условиях равновесия,

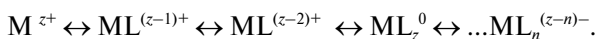
K_d — коэффициент распределения, $[m]$ — удельная масса сорбента, ε — сорбционное отношение. Прологарифмировав, получаем выражение изотермы сорбции

$$\lg \varepsilon = \lg K_d + \lg [m]. \quad (6.3)$$

Очевидно, что для моносортового сорбата величина коэффициента распределения в области Генри не зависит от удельной массы сорбента, т. е. $\partial \lg K_d / \partial \lg [m] = 0$. Тогда можно сделать обратное заключение: если сорбат моносортовой, то изотерма сорбции в координатах « $\lg \varepsilon - \lg [m]$ » представляет собой прямую с угловым коэффициентом, равным единице (рис. 6.2).

Сорбат — микрокомпонент представлен несколькими формами, между которыми существует лабильная связь

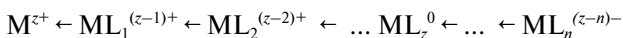
Систему ионно-молекулярных, полимерных и коллоидных форм состояния сорбата называют лабильной (**лабильный сорбат**), если скорость всех протекающих в ней реакций взаимного превращения одних форм в другие значительно выше скорости сорбции:



В силу этого внесение в раствор сорбента не вызывает смещения динамического равновесия между ионодисперсными и псевдоколлоидными формами состояния сорбата и доля каждой формы $\alpha_i = \text{const} \neq f [m]$. Отсюда следует, что для лабильного сорбата, представленного в растворе любым набором ионодисперсных и псевдоколлоидных форм состояния, также как и для сорбата, представленного в растворе единственной формой состояния, должно выполняться соотношение $\varepsilon = k_i [m]$. На этом основании можно сделать вывод о том, что выполнение соотношения $\partial \lg \varepsilon_i / \partial \lg [m] = 1$ может служить не только указанием на выполнение закона Генри, но и арбитражным признаком установления равновесия за время сорбции между формами состояния химически неоднородного микрокомпонента-сорбата. В данном случае коэффициент распределения будет характеризовать сорбирующуюся форму (рис. 6.2).

Сорбат — микрокомпонент представлен несколькими формами, между которыми отсутствует подвижное равновесие.

Сорбат, для которого отсутствует лабильная связь между формами состояния, называется **инертным сорбатом**:



(знак \rightarrow показывает невозможность получения i формы из формы $i-1$).

Для инертного сорбата взаимопревращение одних форм состояния в другие происходит крайне медленно по сравнению со скоростью сорбции.

Отсутствие подвижной связи, наиболее характерное для коллоидных и полимерных форм состояния сорбата, приводит к нарушению динамического равновесия между формами, так что $\alpha_i = f[m] \neq \text{const}$. При этом можно считать, что все формы состояния сорбата в процессе межфазного распределения ведут себя независимо друг от друга. Каждый сорт будет характеризоваться своими значениями k_i и α_i . Если в сорбционной системе все время увеличивать $[m]$, то в процессе сорбции будут вовлекаться все более слабосорбируемые формы, и величина $\bar{K} = \sum_{i=1}^n k_i \alpha_i$ будет уменьшаться, т. е. в такой системе:

$$\partial \lg \bar{K} / \partial \lg [m] < 0 \text{ и } \partial \lg \epsilon / \partial \lg [m] < 1.$$

Тогда, если сорбат неоднороден и инертен, то изотерма сорбции в координатах « $\lg \bar{\epsilon} - \lg [m]$ » будет иметь сложный профиль, характеризующийся тем, что при больших значениях $[m]$ угловой коэффициент касательной к изотерме отклоняется от единицы в меньшую сторону. Конкретные особенности изотермы (общий вид, экстремальные точки, наибольшие значения ϵ) будут зависеть от многих факторов: числа разносорбирующихся сортов, их долей, генриевских констант и т. д. Наиболее характерные изотермы инертного сорбата приведены на рис. 6.3–6.5. В случае реализации модели инертного сорбата метод переменной массы сорбента позволяет как получить количественные характеристики состояния микрокомпонента в растворе, так и оценить сорбционные свойства отдельных форм состояния (k_i).

Таким образом, анализ изотермы сорбции в координатах « $\lg \epsilon - \lg [m]$ » позволяет не только корректно определить коэффициент распределения, но и сделать вывод о формах состояния микрокомпонента в растворе. Если изотерма представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным 1, то это указывает на то, что сорбат является моносортным или полисортным, лабильным. Значение коэффициента распределения будет характеризовать сорбирующую форму. Если изотерма сорбции имеет сложный профиль или тангенс угла наклона с учетом погрешности определения меньше 1, то это указывает на то, что сорбат сложный, инертный. Значение ко-

эфициента распределения будет характеризовать сорбирующую форму (участки с единичным угловым коэффициентом на рис. 6.3, 6.4) или являться брутто коэффициентом распределения, который можно использовать для описания процесса распределения в тех же самых условиях, но нельзя приписывать никакой из форм.

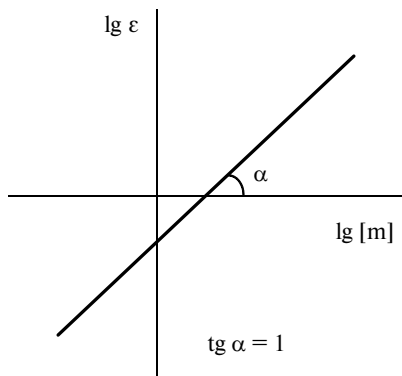


Рис. 6.2. Моносортной или сложный лабильный сорбат

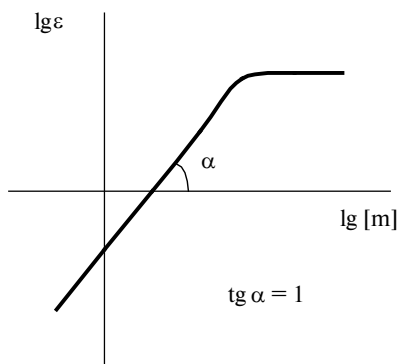


Рис. 6.3. Сложный инертный сорбат. Имеются несорбирующие сорта

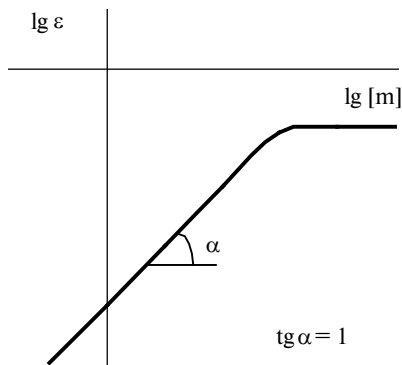


Рис. 6.4. Сложный инертный сорбат с большой долей несорбирующихся сортов

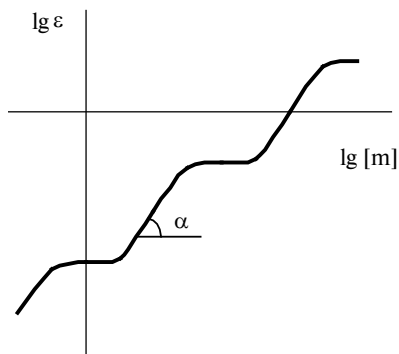
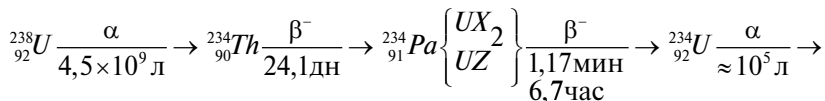


Рис. 6.5. Сложный инертный сорбат, состоящий из небольшого числа сорбирующихся сортов, резко отличающихся значениями k_i

2. Краткая характеристика исследуемой системы

В данной работе исследуется состояние тория в растворе нитрата уранила. При химической переработке урансодержащей руды радиоактивное равновесие будет полностью нарушено, поэтому в соли урана и ее растворе будут представлены дочерние радионуклиды начала ряда:



Радиоактивное равновесие в данной части ряда будет восстановлено полностью в течение 240 суток.

В качестве сорбента предлагается использовать гидратированный диоксид марганца, осажденный в виде тонкого слоя на целлюлозу. Гидратированный диоксид марганца проявляет свойства слабокислотного катионита. Следовательно, в процессе ионного обмена будут извлекаться катионные формы сорбата. В растворе торий может быть представлен или формой гидратированного катиона, или гидроксоформами, поэтому определяющее влияние на формы состояния тория будет оказывать pH раствора, значение которого ограничено гидролизом уранил-иона.

3. Практическое задание

В 5 пробирок поместите навески сорбента в 10, 25, 50, 100 и 250 мг, налейте по 10 мл раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (pH = 2–4), пронумеруйте пробирки и поставьте на мешалку.

Из исходного раствора отберите 2 пробы по 0,5 мл для определения скорости счета исходного раствора. Через полчаса растворы с сорбентом снимите с мешалки. Из каждой пробирки отберите 2 пробы по 0,5 мл, начиная с раствора, в котором была наибольшая навеска. Все отобранные пробы, включая исходную, высушите в сушильном шкафу и измерьте по β -счету на установке УМФ-2000 два раза в течение 1 минуты, получая значения скорости счета, имп/мин. Результаты прямых измерений и их обработки занесите в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Результаты прямых измерений и их обработки

Пробы, п/п	I , имп/мин				\bar{I} , имп/мин	S^2	ΔI
	1	2	3	4			
I_{Φ}							
I_0							
I_{p1}							
...							
I_{p5}							

Отработанные растворы $UO_2(NO_3)_2$ отдайте лаборанту.

4. Обработка результатов измерений

В данной работе достоверность полученных выводов целиком зависит от грамотной статистической обработки экспериментальных данных при построении изотермы сорбции в координатах « $\lg c - \lg [m]$ ». В процессе выполнения работы получены 7 независимых выборок результатов измерения скорости счета: фона (I_{Φ}), исходного раствора (I_0) и пяти равновесных растворов (I_{pi}).

Обработка результатов прямых измерений:

$$\bar{I} = \frac{\sum_{i=1}^n I_i}{n} - \text{среднее значение скорости счета, где } n - \text{объем вы-}$$

борки (в данном случае $n = 4$);

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}; S = \sqrt{S^2} - \text{выборочная дисперсия и выборочное}$$

среднеквадратичное отклонение;

$$\Delta = \pm t_p \frac{S}{\sqrt{n}} - \text{абсолютная погрешность, где } t_p - \text{коэффициент}$$

Стьюдента для заданной доверительной вероятности;

δ – относительная погрешность.

Обработка результатов косвенных измерений:

$$S_i = \frac{I_{\text{исх}} - I_{\text{p,i-}\phi}}{I_{\text{исх}}} - \text{степень сорбции, где } I_{\text{исх}} = \bar{I}_0 - \bar{I}_\phi, I_{\text{p,i-}\phi} = \bar{I}_{\text{pi}} - \bar{I}_\phi;$$

$$\epsilon_i = \frac{S_i}{1 - S_i} = \frac{I_{\text{исх}}}{I_{\text{p,i-}\phi}} - 1 - \text{сорбционное отношение;}$$

$$\Delta I_{\text{исх}} = \pm \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_\phi^2}; \Delta I_{\text{p,i-}\phi} = \pm \sqrt{\Delta_{\text{pi}}^2 + \Delta_\phi^2} - \text{абсолютная погрешность}$$

скорости счета;

$$\delta_{\text{исх}} = \frac{\Delta I_{\text{исх}}}{I_{\text{исх}}}; \delta_{\text{p,i-}\phi} = \frac{\Delta I_{\text{p,i-}\phi}}{I_{\text{p,i-}\phi}} - \text{относительная погрешность скоро-}$$

сти счета;

$$\delta_{\epsilon_i} = \sqrt{\delta_{\text{исх}}^2 + \delta_{\text{p,i-}\phi}^2} - \text{относительная погрешность сорбционного}$$

отношения.

Рассчитывают $\lg \epsilon_i$; $\lg \epsilon_{\text{max}, i} = \lg (\epsilon_i + \delta_{\epsilon_i} \cdot \epsilon_i)$; $\lg \epsilon_{\text{min}, i} = \lg (\epsilon_i - \delta_{\epsilon_i} \cdot \epsilon_i)$.

Для остальных экспериментальных точек повторяют расчет. Результаты расчетов заносят в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Результаты расчетов

$m, \text{ г}$	$\lg [m]$	ϵ_i	$\lg \epsilon_i$	$\Delta \epsilon = \pm \delta_{\epsilon_i} \cdot \epsilon_i$	$\lg \epsilon_{\text{max}, i}$	$\lg \epsilon_{\text{min}, i}$

Теперь в координатах « $\lg \epsilon - \lg [m]$ » строят изотерму, сопровождая каждое значение $\lg \epsilon$ доверительным интервалом: $\lg \epsilon_{\text{max}}$, $\lg \epsilon_{\text{min}}$. Если в полученном таким образом «коридоре» можно провести прямую линию, то изотерму обрабатывают МНК, находят значения коэффициентов уравнения линейной регрессии с погрешностью, делают выводы о свойствах сорбата и соответствующем коэффициенте распределения. Если во всем диапазоне удельных масс прямую провести не удастся, то проводят изотерму оптимальным образом.

Делают вывод о свойствах сорбата, коэффициентах распределения сорбента.

5. Вопросы для самоконтроля

1. Какие радиоактивные изотопы будут находиться в растворе $UO_2(NO_3)_2$?
2. Активность каких радионуклидов будет фиксироваться по принятой в работе методике измерения (торцевой счетчик, сухая проба)?
3. Что понимают под термином «состояние» микроколичеств радионуклида в водном растворе?
4. Напишите возможные формы состояния тория-234 в слабокислом растворе.
5. В каких условиях (рН, солевой состав) можно ожидать проявления радиоколлоидных свойств тория-234?
6. Какие технологически важные выводы можно сделать о поведении лабильного (инертного) сорбата?

РАЗДЕЛ 7

Процессы межфазного распределения радионуклидов

Большинство радионуклидов, представляющих интерес, являются микрокомпонентами, что обуславливает необходимость их концентрирования не только при решении исследовательских и аналитических задач, но и при разработке технологий извлечения, концентрирования, очистки и других технологических проблем. Чаще всего для решения указанных проблем используют методы межфазного распределения: сорбцию, экстракцию, осаждение и другие. Эти методы, отличающиеся по физико-химической реализации, могут быть описаны с помощью основных характеристик, приведенных ниже.

1. Общие сведения о процессах межфазного распределения

Под межфазным распределением понимают переход части микрокомпонента из одной фазы гетерогенной системы в другую фазу. В химической технологии общеприняты следующие термины, характеризующие процессы межфазного распределения.

Разделение — это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, разобщаются в пространстве (отделяются друг от друга).

Концентрирование — это операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации микрокомпонентов к концентрации макрокомпонента.

Выделение — это операция (процесс), в результате которой пространственно обособляется некоторый отдельный компонент, находящийся в системе в смеси с другими. При этом выделяемый компонент может образовывать собственную фазу, но может и входить в состав других фаз, соосаждаясь, сорбируясь и т. п.

Для разделения, концентрирования, выделения используют различные методы: осаждение и соосаждение, сорбцию на готовом осадке, экстракцию, сублимацию, дистилляционные методы, флотацию, электрохимические методы и др. Универсальных методов не существует, поэтому в каждом отдельном случае конечный технологический результат может быть достигнут сочетанием нескольких. Степень использования методов разделения и концентрирования различна. Наиболее часто используются следующие методы межфазного распределения.

Экстракцией (точнее, жидкостной экстракцией) называют метод разделения и концентрирования, основанный на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Экстракция — один из самых распространенных методов разделения и концентрирования, применяемых и в промышленности, и в лабораторной практике. Как правило, экстрагируют микроэлементы, однако в ряде случаев метод применяют для отделения мешающего макрокомпонента.

Осаждение и соосаждение — классические методы разделения и концентрирования, применяемые еще с XIX в. Соосаждением называется процесс, в котором микрокомпонент не образует собственной фазы, но осаждается с фазой макрокомпонента. С развитием экстракционных и хроматографических методов осадительные методы разделения и концентрирования постепенно утрачивают былое значение. Основная роль осадительных методов в настоящее время — групповое предварительное концентрирование рассеянных элементов и радионуклидов.

Еще одним случаем межфазного распределения является **сорбция** стабильной твердой фазой, т. е. переход микрокомпонента из раствора (газа) в заранее сформированную твердую фазу, совершенствование которой заметно не протекает в течение сорбции.

2. Количественные характеристики процессов межфазного распределения

Можно выбрать несколько характеристик для описания успешности процесса, которые не должны носить на себе отпечатки его физико-химической сущности. Все эти характеристики описывают равновесное состояние системы. Различают состояние системы до концентрирования и после этой операции. В исходном состоянии жидкая проба содержит в себе компонент массой M_0 . Затем эта проба приводит-

ся в физико-химический контакт с телом концентрата и начинается переход компонента из пробы в концентрат. Процесс этого перехода самопроизволен и не бывает абсолютно полным, поэтому после наступления состояния равновесия остаточное количество компонента в пробе, M_p , никогда не полагают равным нулю. Говоря о состоянии равновесия в подобных системах, различают равновесие термодинамическое и эмпирическое. Если критерием установления первого является минимум некоторого термодинамического потенциала, то для того, чтобы констатировать эмпирическое равновесие, нужно убедиться в прекращении самого процесса концентрирования. Это означает, что масса компонента в растворе и концентрате, а также все связанные с ними функции практически перестают зависеть от времени.

Степень извлечения компонента (S) — безразмерная величина, показывающая, какая доля от абсолютного количества извлекаемого компонента перешла в концентрат:

$$S = \frac{\bar{M}}{M_0}, \quad (7.1)$$

где M_0 — исходное количество компонента в пробе; \bar{M} — количество компонента в концентрате после завершения операции извлечения. При условии, что размерность \bar{M} и M_0 — одинакова $0 \leq S \leq 1$: $S = 0$ — случай отсутствия концентрирования; $S = 1$ — случай полного извлечения компонента из пробы в концентрат. Часто имея в виду конкретную организацию системы, вместо «степени извлечения» употребляют термины «степень сорбции», «степень экстракции» и т. п. В ряде случаев эту величину представляют не в долях единицы, а в процентах.

Распределительное отношение (ϵ), в частном случае — сорбционное отношение. Оно вводится простым преобразованием, являясь тоже величиной безразмерной:

$$\epsilon = \frac{\bar{M}}{M_p} = \frac{S}{1-S}, \quad (7.2)$$

где M_p — равновесное содержание микрокомпонента в растворе. Область определения ϵ : $0 \leq \epsilon < \infty$.

Коэффициент концентрирования (K_k) чаще всего используется в задачах, связанных с концентрированием. В этом случае рассматривают массу пробы (Q_p), в которой находится интересующий нас компонент (как правило, это микрокомпонент), масса которого равна M_0 . После операции концентрирования возникает новое тело — концентрат, содержащий данный компонент. Масса концентрата — Q_k и масса содержащегося в ней извлеченного компонента — \bar{M} . Коэффициент концентрирования вводится как отношение концентрации микрокомпонента в концентрате к концентрации микрокомпонента в пробе:

$$K_k = \frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{\bar{M} \cdot Q_p}{Q_k \cdot M_0} = \frac{S}{r}, \quad (7.3)$$

если иметь в виду определение S и ввести обозначение $Q_k/Q_p = r$. Если Q_k и Q_p заданы в одинаковых единицах, то r — безразмерно. При рассмотрении конкретных систем, например, «раствор — коллектор», массу коллектора (m) чаще всего выражают в граммах (системы лабораторного масштаба), а количество раствора (V) задают в единицах объема (см^3 , мл и т. д.). Таким образом, $r = m/V = [m]$, г/мл. Эту величину иногда называют «удельной массой». В общем случае K_k , но применение параметра $[m]$ сообщает K_k размерность мл/г.

При так называемом количественном концентрировании, когда $S \rightarrow 1$, коэффициент концентрирования выражается через отношение масс пробы и концентрата:

$$K_k = \frac{S}{r} \approx r^{-1} = \frac{Q_p}{Q_k}, \text{ а для систем «раствор — коллектор»: } K_k \approx [m]^{-1}.$$

Коэффициент распределения (K_d) — отношение концентрации компонента в концентрате к равновесной концентрации компонента в пробе:

$$K_d = \frac{\bar{C}}{C_p} = \frac{\bar{M} \cdot Q_p}{Q_k \cdot M_p} = \frac{\varepsilon}{r}. \quad (7.4)$$

Это выражение не содержит в себе никакой информации об агрегатном состоянии концентрата, но для конкретной системы «раствор — коллектор» можно записать следующим образом:

$$K_d = \frac{\varepsilon}{[m]} = \frac{S}{1-S} \cdot \frac{V}{m}. \quad (7.5)$$

Коэффициент распределения в данном случае — величина размерная (например, мл/г). Для сорбционных процессов коэффициент распределения можно определить как объем раствора, из которого 1 г сорбента извлекает 50 % микрокомпонента (сорбата). Коэффициент распределения можно связать с коэффициентом концентрирования:

$$K_k = K_d / (1 + K_d r) = K_d / (1 + K_d [m]) \quad (7.6)$$

Коэффициент очистки ($K_{оч}$) показывает, во сколько раз уменьшается концентрация компонента или компонентов (примесей) после выполнения операций по их удалению:

$$K_{оч} = \frac{C_0}{C_p} = \frac{M_0}{M_p} = \frac{1}{1-S} = 1 + \varepsilon. \quad (7.7)$$

Эта величина рассматривается в том случае, когда технологический интерес представляет растворитель, а не находящиеся в нем компоненты. Если удаление примеси осуществляется сорбционным путем, то очевидно, что

$$K_{оч} = 1 + K_d [m], \quad (7.8)$$

и тогда можно установить связь между коэффициентами распределения, очистки и концентрирования:

$$K_k = K_d / (1 + K_d [m]) = K_d / K_{оч}, \quad K_d = K_k \cdot K_{оч}. \quad (7.9)$$

Это выражение является справедливым при любом способе извлечения примеси — сорбционным, экстракционным и т. п.

Коэффициент разделения ($K_{разд}$). Если в системе присутствуют несколько компонентов и в межфазном распределении каждый из них характеризуется своим коэффициентом распределения $K_{d,i}$, то коэффициентом разделения компонентов x и y называют отношение

$$K_{разд. (x, y)} = K_{d,x} / K_{d,y}. \quad (7.10)$$

Коэффициент разделения количественно характеризует и селективность (избирательность). Для получения концентрата высокой чистоты необходимо, чтобы сопутствующие компоненты распределялись заметно хуже, т. е. чтобы соответствующие коэффициенты разделения значимо отличались от единицы в меньшую или большую сторону.

Наиболее фундаментальной характеристикой межфазного распределения является коэффициент распределения. Зная его величину, можно рассчитать все прочие важные в технологическом отношении характеристики межфазного распределения при заданном удельном содержании поглотителя в системе.

Концентрирование (или другие операции) может выполняться не за одну, а за несколько стадий, каждая из которых характеризуется своим значением степени извлечения. В случае многостадийного процесса (сорбция — десорбция, экстракция — реэкстракция и т. д.) общее значение степени извлечения можно представить следующим образом:

$$S_{\text{общ}} = \prod_i^N S_i, \quad (7.11)$$

где N — число стадий, S_i — выход на i -той стадии.

7.1

Сорбционные методы концентрирования радионуклидов из природных вод и технологических растворов

1. Сорбционное извлечение цезия из водных растворов

Важным частным случаем межфазного распределения является сорбция стабильной твердой фазой, т. е. переход радионуклида из раствора или пара в (или на) заранее сформированную твердую фазу, совершенствование которой не протекает заметно в течение сорбции. Стабильную твердую фазу называют сорбентом, а распределяющееся вещество — сорбатом. С термодинамической точки зрения

сорбция является самопроизвольным процессом выравнивания химических потенциалов в объеме системы и межфазном (поверхностном) слое. Сорбцию можно рассматривать как взаимодействие молекул сорбата с активными центрами доступной поверхности сорбента. Если отсутствует химическое взаимодействие сорбата с сорбентом, то сорбция, как правило, является результатом самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии системы. При наличии специфического родства сорбата к сорбенту сорбция обусловлена самопроизвольным уменьшением энергии Гиббса всей системы. Процессы сорбции классифицируют в соответствии с типом взаимодействия сорбата и сорбента. Физико-химическая классификация основывается на том положении, что перераспределение компонентов между объемной фазой и поверхностным слоем может происходить под действием физических сил или в результате химической реакции между сорбатом и сорбентом. Таким образом, различают физическую (молекулярную) сорбцию, хемосорбцию (химическое присоединение атома или молекулы) и ионный обмен. Разнообразие химических соединений, применяемых в качестве неорганических сорбентов, предопределяет и многообразие свойственных им типов сорбционных процессов. Общепризнанной классификации сорбционных процессов с участием неорганических коллекторов в настоящее время пока не существует.

Цезий-137 является одним из основных радионуклидов, обуславливающих загрязнение объектов окружающей среды в результате работы предприятий ЯТЦ, ядерных взрывов. В связи с этим являются актуальными задачи очистки слабоактивных сточных вод, питьевой воды (в том числе и в случае аварийных ситуаций, сопровождающихся поступлением радионуклидов в объекты окружающей среды) от радионуклидов цезия и определения его в объектах гидросферы. Известно, что природные воды могут значительно отличаться значением pH, содержанием микро- и макрокомпонентов. Проблемы выделения и концентрирования цезия из различных по составу растворов, очистки водных сред от радионуклидов цезия решаются с использованием сорбционных технологий, в том числе и с применением неорганических сорбентов.

Эффективность применения различных сорбционных материалов для решения задачи извлечения цезия из природных вод может быть оценена по различным основаниям: химическая стойкость, механическая устойчивость, радиационная устойчивость и сорбционные свойства (емкость, коэффициент распределения, кинетические характеристики). Решение вопроса о возможности применения сорбентов для решения конкретных задач обычно проводят на основе анализа целого комплекса свойств с учетом того, каким образом предложен-

ная технология вписывается в уже реализуемую или разрабатываемую технологическую схему.

В качестве сорбентов для извлечения цезия из водных растворов используют следующие органические и неорганические материалы.

Глауконит — широко распространенный в природе минерал, слоистый силикат с жесткой структурной ячейкой.

Для исследования предложен глауконитовый концентрат, полученный из глауконита Каринского месторождения Кунашарского района Челябинской области — частицы неправильной формы с размером $0,1 \div 0,4$ мм, цвет от темно-зеленого до черного, химический состав, %: SiO_2 — 71,0, Al_2O_3 — 6,4, Fe_2O_3 — 18,6, MgO — 2,2, MnO — 0,015, CaO — 0,8, TiO_2 — 0,14, Na ~ 0,2, Cu ~ 0,001. Массовая доля глауконита в глауконитовом концентрате 89–96 %. Обладает специфическими ионообменными свойствами по отношению к радиоактивным цезию и стронцию.

Т-3А — неорганический сорбент (ионообменник), выпускаемый производственно-научной фирмой «Термоксид». По химическому составу сорбент марки Т-3А представляет собой фосфат циркония. По внешнему виду — гранулы сферической формы белого цвета, обладает высокой селективностью к радионуклидам цезия.

НКФ-Ц представляет собой композицию из природного и искусственного материала, получен методом химического осаждения слоя никеля основного карбоната $(\text{Ni}(\text{OH})_{1,6}(\text{CO}_3)_{0,2} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ на поверхность целлюлозы с последующим модифицированием слоя калием железистосинеродистым. Внешний вид — гранулы зеленого цвета. Специфичен по отношению к ионам цезия. Методика получения разработана на кафедре радиохимии УрФУ.

Клиноптилолит — природный силикатный минерал с жесткой каркасной структурой. Для исследования предложен клиноптилолит месторождения Дзегви (Грузия). Представляет собой зерна неправильной формы $0,4 \div 3$ мм серо-зеленого цвета, химический состав, %: SiO_2 — 63,6, Al_2O_3 — 12,7, MgO — 1,5, CaO — 5,2, Na_2O — 3,9, K_2O — 2,12, содержание основного вещества 80 %. Обладает специфическими ионообменными свойствами по отношению к радиоактивным цезию и стронцию.

КУ-2 — ионообменная смола синтетического происхождения на основе сополимера дивинилбензола и стирола. Представляет собой зерна сферической формы, не растворимые в воде. Цвет от желтого до коричневого. Производитель — ООО «ТеплоХимПерспектива» г. Казань.

Т-35 — неорганический сорбент (ионообменник) марки «Термоксид», выпускаемый производственно-научной фирмой «Термоксид»

на резервных площадях Белоярской АЭС. По химическому составу сорбент марки Термоксид-35 представляет собой ферроцианид никеля на носителе — обводненном гидроксиде циркония $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$ с содержанием воды до 50 мас. %. По внешнему виду сорбент представляет собой гранулы сферической формы темно-зеленого цвета. Обладает высокой селективностью к радионуклидам цезия.

Первичную оценку возможности использования исследуемых сорбционных материалов проводят на основе их сорбционных характеристик. Наиболее эффективными будут материалы, проявляющие повышенное значение коэффициента распределения.

2. Практическое задание

В качестве исследуемого раствора используйте водопроводную воду, в качестве радиоактивного индикатора — ^{137}Cs . В колбочки поместите навески ($m_{\text{навески}} = 50$ мг) предложенных сорбентов, налейте по 25 мл исходного раствора, пронумеруйте, поставьте на шейкер и перемешивайте в течение 30 минут.

Отберите пробы по 0,5 мл для определения скорости счета исходного раствора (I_0) и равновесных растворов (I_{pi}) после установления сорбционного равновесия, пробы поместите на чашки Петри и высушите в сушильном шкафу. При отборе проб необходимо следить, чтобы в пробу не попадали частицы сорбента. Все измерения (проб и фона) проводите с использованием пересчетного устройства УМФ-2000 четыре раза.

Рассчитайте средние значения скорости счета $\bar{I} = \frac{\sum_{i=1}^n I_i}{n}$, где n — объем выборки (в данном случае $n = 4$) и занесите в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Результаты измерений

Пробы	I_c , имп/мин				\bar{I} , имп/мин	$\bar{I} - \bar{I}_\phi$
	1	2	3	4		
	I_ϕ					
	I_0					
Сорбенты						
	I_{p1}					
	...					
	I_{pi}					

По результатам проведенных измерений рассчитайте основные характеристики процессов межфазного распределения: степень извлечения ($S_i = \frac{I_{\text{исх}} - I_{\text{рi-ф}}}{I_{\text{исх}}}$, где $I_{\text{исх}} = \bar{I}_0 - \bar{I}_\phi$; $I_{\text{рi-ф}} = \bar{I}_{\text{рi}} - \bar{I}_\phi$); коэффициент распределения (7.5); коэффициент концентрирования (7.3); коэффициент очистки (7.7).

Результаты расчетов занесите в табл. 7.2.

Таблица 7.2

**Сорбционные свойства исследуемых сорбентов
по отношению к радионуклидам цезия**

Сорбент	S	$K_{дс}$, мл/г	$K_{к}$, мл/г	$K_{оч}$

Проанализируйте полученные результаты, сравните сорбенты и выберите лучшие для решения задач концентрирования и очистки пресных вод от радионуклидов цезия.

3. Вопросы для самоконтроля

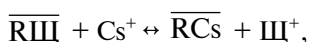
1. Основные методы межфазного распределения.
2. Основные характеристики процессов межфазного распределения.
3. Специфичность и селективность сорбционных материалов и их характеристики.
4. Определение и расчет коэффициентов распределения, концентрирования и очистки.

7.2

Влияние концентрации фонового электролита на процессы межфазного распределения радионуклидов

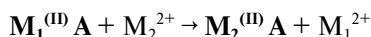
1. Механизмы сорбции катионов неорганическими сорбентами

Самый простой механизм сорбционного извлечения неорганическими материалами — **ионный обмен**, который схематично можно выразить следующим уравнением:



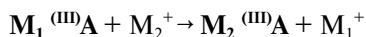
где R — матрица-полианион, Ш — ионы щелочного металла, аммония или водорода в твердой фазе (черта сверху или далее снизу) или в растворе. Матрица R при этом остается без существенных изменений.

Также для неорганических сорбентов может быть реализована гетерогенная **ионообменная реакция**:

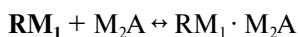


(A — анион, входящий в состав сорбента), которая сопровождается превращением одного вещества в другое, причем процесс характеризуется эмпирической необратимостью, если протекает в сторону образования соединения с меньшим ПР.

Электронно-ионообменная реакция:



также характеризуется эмпирической необратимостью. Реакция **молекулярной сорбции**



в принципе хорошо обратима.

Для каждого механизма сорбции можно указать факторы, определяющие повышение K_d (в общем речь идет о повышении специфичности, но если фактор проявляется по отношению к одному компоненту, то говорят о селективности), приведенные в табл. 7.3.

Таблица 7.3

**Классификация механизмов сорбционного акта
с участием неорганических сорбентов**

Механизм	Фактор повышения специфичности (или селективности)
Ионный обмен	1. Цеолитный эффект 2. Ситовой эффект 3. Координационный эффект
Гетерогенная ионообменная реакция (ГИОР)	1. «ДПР»-эффект 2. Буферный эффект
Электронно-ионообменная реакция	1. Сочетание «Дф» и «ДПР» эффектов 2. Сочетание «Дф» и буферных эффектов
Молекулярная сорбция	1. Цеолитный эффект 2. Ситовой эффект 3. Координационный эффект

Цеолитный эффект

В практике ионного обмена широко используют ряды средства катионов к сорбентам, которые, как правило, аналогичны лиотропно-му ряду. Для большинства сорбентов различной природы ряды средства для щелочных металлов выглядят одинаково:



Цеолитный эффект заключается в том, что силы, удерживающие сорбированные ионы в фазе ионита, возрастают симбатно, т. к. величина ионного радиуса монотонно увеличивается от лития к цезию. Но именно ион цезия способен сравниться по своим размерам с диаметром сечения каналов в структуре сорбента, поэтому K_d (Cs) может сильно отличаться от K_d других щелочных элементов.

Ситовой эффект

Этот эффект тоже сводится к стерическому. Он проявляется тогда, когда ион настолько велик, что не может проникнуть в микроскопические каналы сорбента. Цеолитный эффект вызывает возрастание коэффициента распределения, а ситовой эффект служит причиной его уменьшения. В итоге оба эти эффекта служат объяснением не только

высокого или низкого сродства, но и высокой избирательности ряда сорбентов по отношению к крупным ионам (таким, как Rb^+ и Cs^+).

Координационный эффект

Его связывают с проявлением специфических сил взаимодействия, которые по природе своей являются теми же, что и при образовании координационных соединений. Он отличается от цеолитного эффекта тем, что связан скорее не с размерами сорбирующихся ионов, а с особенностями их электронной структуры. И тот, и другой эффекты проявляются тогда, когда становится более вероятным тесный контакт иона сорбата с «сорбционными центрами» (донорными атомами полианиона матрицы), находящимися на «внутренних стенках» каналов сорбента. Успешность этого контакта при заданном сорбенте зависит как от размеров иона сорбата, так и от пространственного расположения донорных атомов.

ΔПР-эффект

Понятия ионного обмена и гетерогенной ионообменной реакции в теории сорбции различаются. Первый термин относится к описанию только тех явлений, которые не распространяются на матрицу, т. е. происходят в пределах пространства, занятого противоионами. Второй термин относится к процессам, которые сопровождаются превращением одного вещества в другое, т. е. к процессам, которые обязательно затрагивают ионы самой матрицы. ГИОР (гетерогенную ионообменную реакцию) можно рассматривать как процесс, идущий в сторону образования соединения с меньшим значением ПР. На начальных стадиях этот процесс еще сохраняет признаки сорбции, но в предельном проявлении сводится к полному «перерождению» одного вещества в другое.

Буферный эффект

Практически любое труднорастворимое твердое тело можно охарактеризовать вполне конечным значением растворимости.

Встречаются сорбенты, проявляющие хорошие технологические качества, несмотря на то, что они обладают заметной растворимостью. Например, оксид цинка, реагируя с водой, непременно будет гидратироваться и гидролизироваться, начиная с поверхности, вплоть до $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($\text{ПР} = 10^{-14} - 10^{-13}$ при 18°C). При этом говорят, что система $\text{ZnO} - \text{H}_2\text{O}$ обладает «буферными свойствами» с $\text{pH} \approx 4$. Если в такой системе будут присутствовать ионы железа ($3+$) и алюминия, то гидроксид железа на поверхности раздела фаз выделится, а алю-

миний — нет. Так как рН начала осаждения гидроксида железа 2,3, у алюминия >4 , а нижние границы рН полного осаждения у них соответственно 4 и 5. Подбрав другой сорбент, с другим буферным рН, можно выделить из раствора и алюминий. Таким образом, оксид цинка выступает в качестве регулятора рН, а удаление железа из раствора объясняется тем, что образуется и на границе раздела фаз выделяется фаза его гидроксида. Подобные явления могут быть положены в основу поверхностного модифицирования сорбентов.

Δφ-эффект

Под Δφ будем понимать разность редокс-потенциалов сорбента и сорбата. Дело в том, что атомы многих элементов могут существовать в виде ионов различной зарядности, например Tl^+ и Tl^{3+} . То же самое можно сказать и о сорбентах. Донорные атомы функциональных групп могут быть представлены одним и тем же элементом, но в разных степенях окисления. Например, в смешанных гексацианоферратах железо может быть в степени окисления 2+ и 3+. При контакте сорбента и сорбата помимо ионообменных и сорбционных процессов может осуществиться обычная окислительно-восстановительная реакция. Например, смесь ионов щелочных металлов (включающую цезий) легко освободить от присутствующего в ней одновалентного таллия, окислив последний.

Молекулярная сорбция

В раствор электролита вносится сорбент, обладающий способностью молекулярно сорбировать электролиты, после чего концентрация этого электролита в растворе уменьшается. Следовательно, тот факт, что катионы и анионы электролита ушли из раствора одновременно, можно в самом общем случае истолковать как сорбцию этих катионов и анионов по независимым химизмам, но эквивалентно по отношению друг к другу. Такой сорбент может быть: а) молекулярным сорбентом (если ассоциация ионов электролита происходит в районе одного и того же сорбционного центра) или б) амфолитом (если ионообменная сорбция происходит с участием разных функциональных групп, часть которых принадлежит катионитным функциональным группам, а другая, эквивалентная часть, — анионитным). В случае (б) сорбция должна сопровождаться ионообменными процессами, которые приводят к изменению в общем случае состава раствора.

2. Влияние концентрации фонового электролита ($C_3 = \text{var}$)

Фоновый электролит называют нейтральным, если его хорошо диссоциирующая, растворимая соль ЭА (где Э⁺ и А⁻ — условно однозарядные катион и анион) при введении в раствор не изменяет значение величины рН, а анион А⁻ не вступает в реакции комплексообразования с ионами сорбата. Поскольку мы приняли $C_3 = \text{var}$, то ионная сила раствора также будет величиной переменной, поэтому равновесие реакции $zR - Э + M^{z+} \leftrightarrow R_z - M + zЭ^+$ следует характеризовать термодинамической константой

$$K_T = \frac{\overline{a_M} \cdot a_Э^z}{a_M \cdot a_Э^z} = \frac{\overline{f_M} \cdot [\overline{M}] \cdot f_Э^z \cdot [Э]^z}{f_M \cdot [M] \cdot f_Э^z \cdot [Э]^z}.$$

Тогда

$$K_d = \frac{[\overline{M}]}{[M]} = \frac{K_T \cdot f_M \cdot \overline{a_Э^z}}{f_M \cdot a_Э^z} = k' \cdot a_Э^{-z},$$

где $k' = \frac{K_T \cdot f_M \cdot \overline{a_Э^z}}{f_M \cdot a_Э^z} = \text{const.}$

После логарифмирования получаем

$$\lg K_d = \lg k' - z \lg a_Э, \quad (7.12)$$

т. е. это уравнение прямой линии с угловым коэффициентом, равным заряду катиона сорбата z в акте обмена (рис. 7.1).

Таким образом, для однородного сорбата в случае реализации химизма катионного обмена для различных сорбентов получим графики, представляющие собой прямые с угловым коэффициентом, равным заряду катиона сорбата (z) в акте обмена, смещенные друг относительно друга в соответствии с k' . Разли-

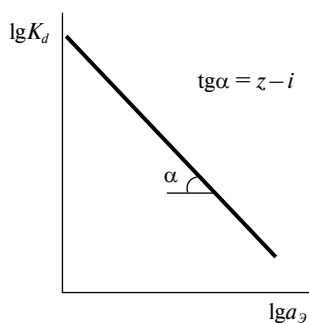


Рис. 7.1. Зависимость коэффициента распределения от концентрации фонового электролита

где в k' будет связано главным образом с отличием термодинамических констант равновесия реакций ионного обмена. В том случае, если в результате эксперимента получены другие виды зависимостей или угловой коэффициент не равен z , следует рассматривать возможность реализации других механизмов процесса сорбции.

3. Практическое задание

Приготовьте исходные растворы хлорида натрия с концентрацией 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-2}$, $7 \cdot 10^{-2}$, 10^{-1} , $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л, содержащие 10^{-7} моль/л стабильного цезия. В качестве радиоактивного индикатора используйте изотоп ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30$ лет). Отберите пробы по 5 мл для определения исходной скорости счета. Измерения проводите на γ -спектрометре. Время измерения 300 сек. Исходную скорость счета определите по площади соответствующего пика в спектре.

В работе используйте сорбенты: сильно кислотный катионит КУ-2 ($m = 100$ мг) и НКФ-Ц ($m = 20$ мг). Основные свойства сорбентов, предложенных для исследования, приведены на с. 100–101.

В емкости (две серии по 5 штук) отберите по 10 мл каждого раствора, внесите навеску сорбента, установите на шейкер и перемешивайте в течение 30 минут. Затем из каждой емкости отберите пробы по 5 мл равновесного раствора, выдержите 25 мин и измерьте аналогично исходным растворам. Результаты измерений внесите в табл. 7.4.

Таблица 7.4

Результаты измерений

№ п/п	C_m , моль/л	$I_{\text{исх}}$	$I_{\text{ф}}$	$I_{\text{равн.}}$	
				КУ-2	НКФ-Ц
	10^{-2}				
	$5 \cdot 10^{-2}$				
	$7 \cdot 10^{-2}$				
	10^{-1}				
	$2 \cdot 10^{-1}$				

Рассчитайте активность ионов натрия по формуле $a_i = f_i C_i$. Коэффициенты активности можно рассчитать по уравнению Дэвиса:

$$-\lg f_{\pm} = 0,512 z_M z_N \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right); \quad I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2.$$

По результатам измерения рассчитайте степень сорбции S и коэффициент распределения K_d . Результаты расчетов сведите в табл. 7.5.

Постройте зависимости коэффициента распределения от активности ионов натрия в растворе в координатах « $\lg K_d - \lg a_M$ » для сорбента КУ-2 и НКФ-Ц. Прямолинейные участки полученных зависимостей обработайте методом наименьших квадратов. Сделайте предположение о химизме сорбции, специфичности и селективности изучаемых материалов по отношению к цезию.

Таблица 7.5

Результаты расчетов

Сорбент	№ п/п	a_{Na^+} , моль/л	$\lg a_{\text{Na}^+}$	S	K_d , мл/г	$\lg K_d$
КУ-2	1					
	2					
	3					
	4					
	5					
НКФ-Ц	1					
	2					
	3					
	4					
	5					

4. Вопросы для самоконтроля

1. Основные химизмы сорбции неорганическими сорбентами.
2. Факторы, повышающие специфичность и селективность сорбции неорганическими сорбентами.
3. Какой химизм сорбции может быть реализован при сорбции цезия сильнокислотным катионитом КУ-2? Вид зависимости в координатах « $\lg K_d - \lg a_M$ ».
4. Какой химизм сорбции может быть реализован при сорбции цезия ферроцианидным сорбентом?
5. Какие эффекты могут обеспечить повышение специфичности НКФ-Ц по отношению к цезию в сравнении с КУ-2? Предполагаемый вид зависимости в координатах « $\lg K_d - \lg C_M$ » для сорбции цезия неорганическим сорбентом НКФ-Ц.
6. Как можно оценить селективность процесса сорбции исследуемыми сорбентами по полученным зависимостям?
7. Какие сорбенты обеспечат наиболее полное извлечение цезия в случае малых концентраций солей его аналогов и в случае больших концентраций?

7.3

Определение кинетического режима сорбции цезия неорганическими сорбентами из природных вод

1. Кинетика процессов межфазного распределения

Сложность и многообразие задач гетерогенной кинетики, к которой относится и кинетика межфазного распределения, определяется, по крайней мере, двумя особенностями процессов.

1. Разные стадии сложного процесса локализованы в различных структурных элементах химической системы (фазах и поверхностях раздела фаз), что порождает пространственное распределение концентраций, температуры и потоков вещества и тепла.

2. Гетерогенная система включает одну или несколько конденсированных фаз. Это обстоятельство приводит к затруднениям обмена веществом, как в пределах системы, так и с окружающей средой.

В процессе сорбции можно выделить несколько разделенных во времени и пространстве основных последовательных стадий.

1. Доставка десорбирующего иона из раствора к поверхности зерна сорбента (диффузия и конвекция).

2. Доставка десорбирующего иона (как правило, за счет диффузии) от поверхности зерна сорбента к некоторой точке в его объеме, в которой происходит обмен.

3. Собственно ионообменный процесс (химический процесс).

4. Отвод десорбированного иона (как правило, за счет диффузии) от места десорбции к поверхности зерна сорбента.

5. Отвод десорбированного иона от поверхности зерна сорбента в объем раствора (диффузия и конвекция).

Стадии 1 и 5 — стадии массопереноса, 2 и 4 — массопередачи, 3 — химическая стадия.

Совокупное рассмотрение всех стадий процесса сорбции трудноосуществимо, поэтому обычно прибегают к упрощениям, используя **принцип лимитирующей стадии**. Элементарная стадия называется лимитирующей, когда закономерности всего процесса определяются в основном кинетическими закономерностями этой стадии. В случае последовательных реакций это элементарная стадия с константой скорости, намного меньше констант скоростей для других последовательных стадий. Если в сложной реакции имеется несколько ста-

дий с близкими по величине константами скорости, то говорят, что в таких реакциях нет лимитирующей стадии. Понятие лимитирующей стадии используют для реакций, протекающих в стационарных и квазистационарных условиях.

Проанализируем стадии ионного обмена с точки зрения выявления лимитирующих.

Стадия 3 — ионообменная реакция, она протекает обычно весьма быстро. Относительно медленные процессы — диффузия вещества в жидкости, еще медленней происходит диффузия в пористом твердом теле и тем более в сплошной твердой среде. Следовательно, для процессов межфазового распределения стадии массопереноса оказывают определяющее влияние на скорость сорбции. Поэтому анализ кинетики сорбции проводят с привлечением теории диффузии.

Скорость процесса не может быть измерена непосредственно, о ней судят косвенно, путем анализа получаемых в эксперименте сведений, в частности интегральных кинетических кривых, характеризующих зависимость количества вещества в объеме сорбента от времени: $\bar{M}_t = f(t)$ или $\bar{C}_t = f(t)$. Результаты кинетических экспериментов обычно представляют в полулогарифмических координатах « $-\ln(1-F) - t$ », где $F = \bar{C}_t \cdot C_\infty^{-1}$ — степень достижения сорбционного равновесия. По виду кинетических кривых можно предположить, в каком режиме протекает процесс.

1. **Внешнедиффузионный режим** (рис. 7.2, кривая 1):

$-\ln(1-F) = \gamma \cdot t = \beta_c \cdot t$, где γ — наблюдаемая константа скорости процесса; β_c — константа скорости внешней диффузии, зависит от скорости перемешивания, начальной концентрации сорбата в растворе, $\beta_c \sim D$ (коэффициент диффузии в жидкости).

2. **Внутридиффузионный режим** (рис. 7.2, кривая 2):

$-\ln(1-F) = A + \gamma \cdot t$, где $\gamma \sim \bar{D}$ при больших временах диффузии, \bar{D} — коэффициент диффузии в ионите.

Исходя из предположения о диффузии в пластину, шар, цилиндр численное значение A свидетельствует о правильности выбранной модели. Для чисто внутридиффузионной кинетики обычно наблюдают: неизменность кинетической кривой при увеличении скорости перемешивания и при увеличении концентрации

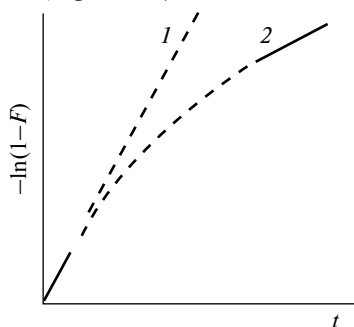


Рис. 7.2. Общий вид кинетической кривой сорбции

внешнего раствора; зависимость кинетической кривой от размера зерна сорбента.

Для смешанно-диффузионного режима вид кинетической кривой такой же (рис. 7.2, кривая 2).

Вид кинетической кривой (кривая 1), а также ее зависимость от скорости перемешивания и концентрации сорбата обычно используется как доказательство внешнедиффузионной кинетики. Отклонение экспериментальных данных от прямолинейности обычно истолковывается как свидетельство перехода процесса в режим внутренней диффузии. В качестве дополнительного доказательства внутридиффузионного режима процесса сорбции используют так называемый метод прерывания, или кинетической памяти. Для этого на некоторое время прекращают кинетический эксперимент, либо приостановив перемешивание, либо разделив фазы. После перерыва контакт раствора с сорбентом возобновляют. При этом в случае внутридиффузионной кинетики за время перерыва должно произойти выравнивание концентрации сорбата в фазе сорбента, что приводит к резкому увеличению скорости процесса после его возобновления. При внешнедиффузионной кинетике прерывание никак не сказывается на скорости процесса.

Для процесса, который протекает в **кинетическом режиме**, т. е. лимитируется химической реакцией обмена, вид зависимости соответствует рис. 7.2, кривая 1, а наблюдаемая константа скорости процесса $\gamma = K$ — константе скорости реакции обмена.

Еще одним способом определения режима процесса может быть анализ изменения наблюдаемой константы скорости процесса от температуры, которое как для коэффициентов диффузии, так и для константы скорости реакции ионного обмена подчиняется уравнению Аррениуса: $\gamma = \gamma_0 \cdot \exp\{-E_a/RT\}$.

Для ионов в воде или в водных растворах солей энергия активации диффузии $E_a = 6-12$ кДж/моль. Энергия активации диффузии ионов в ионитах составляет 24–40 кДж/моль. Самое значительное ускорение процесса с повышением температуры наблюдается в случае, если сорбция протекает в кинетическом режиме $E_a = 80-120$ кДж/моль.

Внутридиффузионные затруднения могут наблюдаться в том случае, если произошло заполнение поверхностных, доступных сорбционных центров, а дальнейшее извлечение компонента из раствора происходит по мере их освобождения со скоростью внутренней диффузии. При извлечении микрокомпонентов это маловероятно, т. к. мы имеем дело с разбавленными растворами и специфичными сорбентами, имеющими повышенное сродство к извлекаемому компонен-

ту, что приводит к тому, что степень заполнения сорбционных центров невелика ($\theta \rightarrow 0$).

При оговоренных условиях кинетика сорбции микрокомпонентов должна подчиняться внешнедиффузионным закономерностям. Однако в реальных системах при описании экспериментальных результатов для микрокомпонентов могут наблюдаться отклонения от прямолинейности, и кинетические кривые имеют вид, свойственный внутридиффузионным или смешанно-диффузионным процессам.

Кроме диффузионных стадий накопление микрокомпонентов неорганическим сорбентом могут лимитировать процессы, происходящие за пределами диффузионного слоя сорбента в объеме раствора. Следовательно, проводить анализ кинетики сорбции невозможно без учета форм состояния микрокомпонента в растворе, из которого происходит сорбция.

2. Влияние форм состояния радионуклидов на кинетику сорбции

Для выяснения лимитирующей стадии процесса межфазового распределения радионуклидов кинетический эксперимент проводят либо **методом неограниченного объема** (иначе называют еще «метод тонкого слоя»), либо **методом ограниченного объема раствора**. Метод неограниченного объема можно реализовать в статических или динамических условиях. Основным требованием является $S \rightarrow 0$. Метод неограниченного объема обычно используют для определения β_c , D и \bar{D} . Для выявления влияния форм состояния микрокомпонента в растворе на кинетику необходимо извлечение в фазу сорбента примерно на 90–95 %, т. е. процесс следует осуществлять методом ограниченного объема: сорбция происходит в некотором конкретном объеме перемешиваемого раствора, начальный состав которого известен. В результате сорбции происходит изменение концентрации сорбируемого иона в растворе, но его общая концентрация в системе остается постоянной. Возможно несколько вариантов.

1. Сорбат однороден. Единственная форма является сорбирующей, доля ее в растворе будет оставаться постоянной в течение всего времени сорбции. Тогда кинетика сорбции будет соответствовать внешнедиффузионному режиму и зависеть от скорости перемешивания и концентрации сорбата в растворе.

2. Сорбат неоднороден, представлен несколькими формами, одна из которых является сорбирующей. В данном случае возможно несколько вариантов.

2.1. Скорость перераспределения между формами больше скорости сорбции (такой сорбат называется **лабильным**). Хотя в процессе сорбции сорбирующая форма будет постоянно «исчезать» из раствора, ее доля в растворе будет оставаться постоянной. Кинетические зависимости будут аналогичны зависимостям для внешнедиффузионного режима. Неоднородность сорбата по анализу кинетических зависимостей выявить не удастся.

2.2. Скорость перераспределения между формами меньше скорости сорбции (такой сорбат называется **инертным**). На начальной стадии процесса будет извлекаться сорбирующая форма со скоростью внешней диффузии. Ее доля в растворе будет падать, т. к. скорость поставки за счет несорбирующихся форм будет меньше скорости сорбции. Наступит момент, когда скорость процесса в целом будет определяться скоростью поставки сорбирующей формы. Формальный вид зависимости будет аналогичным случаю смешаннодиффузионного режима, представляя собой сумму экспонент. Такой режим называется **внешнекинетическим**.

Внешнекинетический режим может быть обусловлен различными формами сорбата в растворе. Поэтому для идентификации внешнекинетического режима необходимо создание модели кинетики сорбции, включающей перераспределение сорбата между несорбирующими и сорбирующими формами. Вид кинетических зависимостей и значения наблюдаемой скорости процесса следует рассматривать как функцию отклика на изменение форм состояния микрокомпонента в растворе, создаваемое экспериментально. Например, если неоднородность сорбата может быть обусловлена образованием псевдоколлоидов, то в качестве лимитирующей стадии, обеспечивающей внешнекинетический режим сорбции, можно рассматривать десорбцию сорбата с псевдоколлоида. Поэтому наблюдаемая константа скорости процесса должна зависеть от количества псевдоколлоида в растворе. Если неоднородность сорбата обусловлена образованием комплексных соединений, то в качестве лимитирующей стадии, обеспечивающей внешне-кинетический режим сорбции, можно рассматривать диссоциацию комплексного соединения с образованием сорбирующейся формы. Поэтому наблюдаемая константа скорости процесса должна зависеть от доли данной формы комплексного соединения в растворе, а ее можно изменить, изменяя концентрацию лиганда.

Таким образом, если есть основания предполагать неоднородность сорбата, для анализа кинетических зависимостей необходимо привлекать дополнительные эксперименты, позволяющие выявить влияние форм состояния на кинетические зависимости. Исследование кинети-

тики позволяет не только решать практические задачи по организации процесса сорбционного концентрирования, но и является методом изучения форм состояния микрокомпонентов в растворе.

3. Практическое задание

Данная работа посвящена определению кинетического режима сорбции цезия неорганическим сорбентом Т-3 А из пресной воды. В качестве радиоактивного индикатора используется ^{137}Cs , измерения проводят по β -счету.

1. Из емкости с исследуемым раствором отберите пробу 0,5 мл для определения исходной скорости счета I_0 , высушите и измерьте 3 раза, время измерения 100 с.

2. В две конические колбы отберите по 50 мл исследуемого раствора, в каждую внесите навеску сорбента $m = 0,2$ г и бегунки (размеры бегунков разные, что обеспечивает разную скорость перемешивания). Колбы поставьте на перемешивающее устройство и включите его. Заметьте время.

3. Через заданные промежутки времени, указанные в таблице, отберите пробы раствора из каждой колбы. Следите, чтобы частицы сорбента не попадали в пробу. Для этого колбы снимите с мешалки, дайте осесть частицам сорбента и отберите пробы, колбы верните на мешалку.

4. Так как за время выполнения работы в системе не успевают установиться сорбционное равновесие, пробу, отобранную в равновесных условиях, дает преподаватель.

5. Все отобранные пробы высушите и измерьте. Результаты измерения для двух условий эксперимента (скорость перемешивания $W1$ и $W2$) внесите в табл. 7.6.

Таблица 7.6

Результаты измерений

t , мин	W1					W2				
	I_1	I_2	I_3	\bar{I}	$\bar{I} - I_{\phi}$	I_1	I_2	I_3	\bar{I}	$\bar{I} - I_{\phi}$
0										
5										
10										
15										
20										
30										

Окончание табл. 7.6

t , мин	W1					W2				
	I_1	I_2	I_3	\bar{I}	$\bar{I} - I_\Phi$	I_1	I_2	I_3	\bar{I}	$\bar{I} - I_\Phi$
45										
60										
75										
I_Φ										
I_∞										

6. По результатам измерения рассчитайте: степень извлечения S_t и S_∞ , а также степень достижения сорбционного равновесия $F_t = S_t/S_\infty$.

7. Заполните табл. 7.7 и постройте графики в координатах « $-\ln(1 - F_t) - t$ » для различных скоростей перемешивания $W1 < W2$.

Таблица 7.7

Результаты анализа кинетических зависимостей

t , мин	S_t	F_t	$-\ln(1 - F_t)$	S_t	F_t	$-\ln(1 - F_t)$
	W1			W2		
5						
10						
15						
20						
30						
45						
60						
75						

8. Проанализируйте вид зависимостей, сделайте предположение о кинетическом режиме сорбции, для прямолинейных участков найдите коэффициенты уравнения линейной регрессии. Найдите наблюдаемую константу скорости процесса. Сделайте выводы.

4. Вопросы для самоконтроля

1. Стадийность процессов межфазного распределения.
2. Принцип лимитирующей стадии.
3. Кинетические режимы и методы их выявления: внешнедиффузионный, внутридиффузионный, кинетический, внешнекинетический.

4. Возможности исследования кинетики сорбции для выявления неоднородности сорбата и сорбента.
5. Организация кинетических исследований: метод ограниченного объема и метод неограниченного объема.
6. Ожидаемый кинетический режим сорбции цезия из пресной воды неорганическими сорбентами.

7.4

Разделение радионуклидов тория и урана в динамических условиях

1. Динамика межфазного распределения (хроматография)

Эффективность разделения микрокомпонентов значительно увеличивается, если процесс перехода вещества из одной фазы в другую с последующим установлением межфазного равновесия многократно повторяется. Многократного повторения межфазного равновесия можно достичь, если разделение смеси радионуклидов производить таким образом, чтобы одна из фаз (подвижная) перемешалась относительно другой (неподвижной). Эти условия в известной мере выполняются в методе разделения смеси веществ, получившем название хроматографического.

Ионы и молекулы разных радионуклидов смеси обладают различной степенью сродства к неподвижной фазе ($K_{di} \neq K_{di+1}$), поэтому радионуклиды передвигаются с разной скоростью, что при достаточной длине слоя сорбента приводит к полному разделению смеси на составляющие ее компоненты. Это свойство, присущее хроматографическому методу, и позволило ему занять одно из ведущих мест среди химических, физико-химических и физических методов разделения и анализа смеси радионуклидов. В результате каждый радионуклид занимает некоторый слой неподвижной фазы (зону), объем которого зависит от множества причин.

Наиболее широко используется колоночная хроматография, в процессе которой разделение веществ происходит в колонке, заполнен-

ной сорбентом. В колоночном варианте жидкостной хроматографии нашли применение фронтальная, элютивная и вытеснительная.

Основными хроматографическими характеристиками, определяющими качество разделения, являются время удерживания ($\tau_{уд.}$ — время от момента ввода пробы до момента регистрации максимума пика на хроматограмме) и объем удерживания ($V_{уд.}$ — объем элюента, прошедшего через хроматографическую колонку за $\tau_{уд.}$).

На эффективность разделения в динамических условиях влияют: селективность сорбента; свойства элюента, обеспечивающие различные K_d (рН, концентрация, состав); условия разделения: уменьшение скорости элюирования улучшает разделение компонентов, т. к. приближает процесс к равновесному; увеличение длины колонки (увеличивает степень разделения); подбор отношения длины колонки к ее диаметру; размер частиц сорбента и качество их упаковки. Все это в значительной мере определяет число актов сорбции-десорбции, приходящихся на единицу длины колонки и степень размывания пиков.

В случае **фронтальной хроматографии** раствор с одним или смесью радионуклидов непрерывно вводится в колонку и используется одновременно как подвижная фаза для элюирования колонки. Выходная кривая представляет зависимость концентрации извлекаемого компонента на выходе из колонки от пропущенного объема подвижной фазы.

Пусть в растворе присутствует один радионуклид. В этом случае получают фронтальную выходную кривую, изображенную на рис. 7.3. Эта схема соответствует модели равновесной динамики сорбции и легко выражается математическими уравнениями.

$$V_R = K_d m_c \quad \text{или} \quad V_{mR} = V_m + K_d m_c, \quad (7.13)$$

где V_R — удерживаемый объем, V_m — свободный объем, V_{mR} — общий объем, m_c — масса сорбента.

Таким образом, удерживаемый объем прямо пропорционален коэффициенту распределения радионуклида, при условии выполнения закона Генри не зависит от начальной концентрации сорбата и определяется составом раствора, от которого зависит величина K_d . Удерживаемый объем в случае фронтальной хроматографии соответствует объему раствора, для которого концентрация компонента на выходе равна $0,5 C_0$.

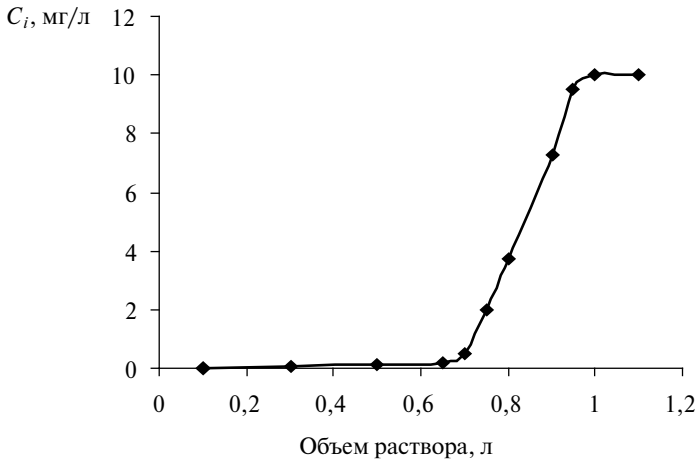


Рис. 7.3. Выходная кривая динамики сорбции в режиме фронтальной хроматографии

Пусть в растворе присутствует смесь радионуклидов (A , B , C), каждый из которых присутствует в растворе в одной единственной форме состояния. Если в поступающем на колонку растворе имеется несколько радионуклидов, то те из них, которые не поглощаются сорбентом (например, $K_{дA} = 0$), проходят через колонку без задержки, другие же удерживаются сорбентом, и первые фракции вытекающего раствора оказываются освобожденными от них.

Прочность связывания для каждого из удерживаемых радионуклидов в большинстве случаев различна (например, $K_{дB} < K_{дC}$), поэтому в вытекающем из колонки растворе первым окажется наименее удерживаемый ($V_{mRB} = V_m + K_{дB}m_c$), а последним — наиболее удерживаемый радионуклид ($V_{mRC} = V_m + K_{дC}m_c$). Между этими двумя моментами состав вытекающего раствора будет изменяться: сначала он обогащен радионуклидом A , затем $A+B$ и, наконец, сравняется по составу с исходным раствором ($A+B+C$). Здесь будет иметь место разделение радионуклидов в процессе прохождения раствора через колонку, однако в чистом виде в случае фронтальной хроматографии можно получить только радионуклид A .

Принципы **элюентной хроматографии** наиболее просто позволяют реализовать богатые возможностями разнообразных сорбентов при многоступенчатом разделении. В элюентной хроматографии раствор разделяемой смеси радионуклидов (B , C) вводят в колонку, в которой он занимает узкую полосу в верхней части набивки. Затем колонку элю-

ируют, используя растворитель, который сорбируется хуже, чем компоненты образца. Разная скорость передвижения компонентов образца через колонку приводит к разделению смеси радионуклидов. В идеальном случае из колонки элюируются полностью разделенные зоны компонентов смеси. Общий удерживаемый объем (V_{mR}), соответствующий максимуму на дифференциальной выходной кривой в этом случае также зависит от величины K_d и, следовательно, определяется составом элюента. Типичная выходная кривая в условиях элюентной хроматографии приведена на рис. 7.4.

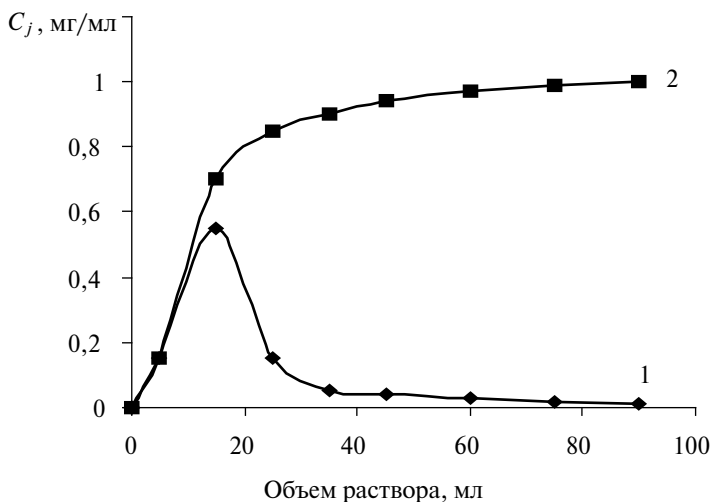


Рис. 7.4. Выходные кривые десорбции в режиме элюентной хроматографии: 1 — дифференциальная; 2 — интегральная

Вытеснительная хроматография по своему осуществлению похожа на элюентную хроматографию, но в качестве элюента используется вещество, имеющее коэффициент распределения больше, чем коэффициенты распределения разделяемых компонентов. При вытеснительной хроматографии разделяемые компоненты смеси выделяются примыкающими друг к другу зонами, выходящими из колонки в порядке увеличения коэффициентов распределения. Недостатком вытеснительной хроматографии является сложность регенерации колонки, что затрудняет ее последующее использование. Поэтому вариант вытеснительной хроматографии не нашел широкого применения для решения задач разделения.

Таким образом, для решения задач концентрирования используют условия фронтальной хроматографии, а для решения задач разделения — условия элюентной хроматографии в различных ее вариантах.

Неоднородность форм сорбата может проявляться на выходных кривых сорбции только в случае инертного сорбата, в целом же неоднородность сорбата затрудняет осуществление процессов концентрирования и разделения в динамических условиях.

2. Сорбционное концентрирование и разделение в динамических условиях

Из всей совокупности естественных радионуклидов уран и торий широко используются в промышленности и присутствуют практически во всех рудах и в энергетическом топливе, добываемом из недр Земли. Содержание и физико-химические свойства урана и тория в различных природных и техногенных источниках различны, поэтому проблемы разделения урана и тория стоят при решении множества технологических и аналитических задач.

В данной лабораторной работе предлагается решить задачу разделения урана и тория при условии, что концентрация урана на несколько порядков превосходит концентрацию тория.

Сорбционное концентрирование компонента или компонентов в колоночном варианте обычно осуществляется в две стадии. На первой стадии компонент из раствора, пропускаемого с определенной скоростью через сорбционную колонку, поглощается сорбентом, при этом реализуются условия фронтальной хроматографии. Эту стадию характеризует выходная кривая, которую обычно строят в координатах « $\Pi - V$ », где проскок $\Pi = C_i/C_0$. Чаще всего в лабораторной практике вытекающий раствор делят на n фракций, обозначаемых V_1, V_2, \dots, V_n , и анализируют компонент (компоненты) в каждой фракции. Значение ординаты и в этом случае относят к середине интервала, задаваемого объемом фракции. На второй стадии промывают колонку десорбирующим раствором, который по мере его вытекания из колонки также пофракционно анализируют на содержание компонента. По результатам анализа строят выходную кривую десорбции, соответствующую выходной кривой в условиях элюентной хроматографии.

3. Практическое задание

Исходный раствор — нитрат уранила с концентрацией по урану 1–3 г/л, содержащий 10–50 мкг/л тория, рН раствора 2–3. Сорбент — гитратированный диоксид марганца, нанесенный на поверхность целлюлозы, марка МД-Ц.

1. Отберите пробу исходного раствора 0,5 мл, высушите и измерьте, определяя исходную скорость счета I_0 . Через колонку, заполненную сорбентом, пропустите раствор нитрата уранила (25 мл) со скоростью не более 1 мл/мин · см², отбирая фракции по 5 мл. Из каждой фракции отберите пробу по 0,5 мл, высушите и проведите измерения на установке УМФ-2000, снимая показания по α - и β -счету. По полученным результатам постройте выходные кривые сорбции тория и урана в координатах «П – V» и рассчитайте выход тория и урана на стадии сорбции (B_1).

2. Колонку промойте 10 мл дистиллированной воды (рН = 2–3) и затем проведите десорбцию, пропуская 10 мл 2 моль/л раствора HCl, отбирая фракции по 2 мл. Из каждой фракции отберите по 0,5 мл, высушите и проведите измерения по α - и β -счету. По полученным результатам постройте выходные кривые десорбции тория и урана в координатах «Д – V» и рассчитайте выход тория и урана на стадии десорбции (B_2).

3. Рассчитайте общий выход тория и урана в концентрат в сорбционном процессе в целом ($B_{\text{общ}}$). Результаты измерений и расчетов сведите в табл. 7.8, заполняя отдельные таблицы для урана и тория. Для расчетов используйте формулы, приведенные ниже.

Таблица 7.8

Динамика сорбции и десорбции тория (урана)

Пробы, п/п	I , имп/мин				\bar{I} , имп/мин	$\bar{I} - \bar{I}_\phi$	
	1	2	3	4			
1	2	3	4	5	6	7	8
I_ϕ							
I_0							
Сорбция							П
I_1							
...							
I_5							
Десорбция							Д
I_1							
...							
I_5							

Формулы для расчета:

$$\Pi = \frac{\bar{I}_i - \bar{I}_\phi}{I_0 - \bar{I}_\phi} - \text{проскок};$$

$$B_1 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{I}_i - \bar{I}_\phi) V_i}{(\bar{I}_0 - \bar{I}_\phi) \sum_{i=1}^n V_i} - \text{выход (степень извлечения) на стадии сорб-}$$

ции, где V_i — объем фракции при сорбции ($V_i = 5$ мл); n — число фракций ($n = 5$);

$$D_j = \frac{(\bar{I}_j - \bar{I}_\phi) V_j}{I_\Sigma} - \text{степень десорбции, где } V_j \text{ — объем фракции при}$$

десорбции ($V_j = 2$ мл); I_Σ — суммарная скорость счета сорбента;

$$I_\Sigma = B_1 (\bar{I}_0 - \bar{I}_\phi) \sum_{i=1}^n V_i - \text{суммарная скорость счета сорбента};$$

$$B_2 = \sum_{j=1}^m D_j - \text{выход (степень извлечения) на стадии десорбции, где}$$

m — число фракций при десорбции ($m = 5$);

$$B_{\text{общ}} = B_1 \cdot B_2 - \text{выход тория (урана) в сорбционном процессе в це-}$$

лом.

Сделайте выводы об эффективности сорбционного концентрирования тория, разделения тория и урана и дайте рекомендации по улучшению процесса.

4. Вопросы для самоконтроля

1. Основные химические свойства тория и урана, которые могут быть положены в основу процессов их разделения.
2. Сорбционное концентрирование в динамических условиях и его характеристики.
3. Объясните, почему результаты измерений по β -счету относят к торию, а по α -счету относят к урану.
4. Почему в качестве десорбирующего раствора используют раствор соляной кислоты?

РАЗДЕЛ 8

Элементы прикладной радиохимии

8.1

Применение изотопных генераторов для получения короткоживущих радионуклидов

1. Изотопный генератор

Для многих прикладных радиохимических целей удобнее применять короткоживущие радионуклиды с периодами полураспада от нескольких минут до нескольких часов. Однако эффективное применение таких изотопов вдали от места их образования (реактор, ускорители) возможно тогда, когда нужный радионуклид является дочерним для радионуклида с большим периодом полураспада. Из материнского радионуклида изготавливают изотопный генератор, который позволяет многократно получать короткоживущий дочерний радионуклид, отделяя его химически от материнского изотопа. Активность дочернего радионуклида при получении его в данный момент из генератора можно определить по формуле:

$$A_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_{01} e^{-\lambda_1 t} (1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)\tau}), \quad (8.1)$$

где A_2 — активность дочернего радионуклида, находящегося в генераторе в данный момент; A_{01} — начальная активность материнского радионуклида в момент зарядки генератора или в момент начала отсчета времени; t — время, прошедшее с начала отсчета до настоящего момента; τ — время, прошедшее с момента предыдущего отделения дочернего радионуклида из генератора до настоящего времени

(предполагается, что при этом дочерний радионуклид удаляется полностью): λ_1 и λ_2 — постоянные распада соответственно материнского и дочернего радионуклидов. После отделения дочернего радионуклида его активность в генераторе возрастает со временем по законам накопления дочерней активности и достигает максимума при

$$\tau_{\max} = \frac{\ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}}{\lambda_2 - \lambda_1}. \quad (8.2)$$

Отношение активностей дочернего и материнского радионуклидов и его предельное значение будет равно:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)\tau}), \quad \left(\frac{A_2}{A_1}\right)_{\text{пред}} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}. \quad (8.3)$$

В большинстве случаев изотопный генератор представляет собой колонку, заполненную специально подобранным веществом (насадкой), в верхней части которой фиксирован материнский нуклид. Пропуская через колонку вымывающий раствор, отделяют накопившийся дочерний короткоживущий радионуклид и получают его препарат. Одним из примеров изотопного генератора служит устройство, включающее генетическую пару $^{137}\text{Cs} - ^{137\text{m}}\text{Ba}$. Схему распада можно представить следующим образом



Предельное отношение $(A_2/A_1)_{\text{пред}}$ для данной генетической пары практически равно единице, т. к. $\lambda_2 \gg \lambda_1$. Поскольку период полураспада материнского нуклида достаточно велик, то изотопный генератор $^{137\text{m}}\text{Ba}$ может служить длительное время без существенного изменения своих радиохимических характеристик. В качестве насадки для фиксации ^{137}Cs обычно используют высокоспецифичные к цезию неорганические сорбенты, например ферроцианиды тяжелых металлов, и в частности ферроцианид никеля-калия. $^{137\text{m}}\text{Ba}$ обычно выделяют растворами солей бария. Вымывание бария из ферроцианида никеля-калия можно осуществлять также растворами кислот или солей натрия, калия, кальция и др. Частичное вымывание возможно и при

промывании водой. Одной из основных характеристик радиоактивного препарата является его радионуклидная чистота. По аналогии с химической чистотой она может быть определена как отношение активности целевого радионуклида к общей активности препарата. Надо иметь в виду, что радионуклидная чистота будет изменяться в зависимости от возраста препарата. Радионуклидная чистота препарата $^{137\text{m}}\text{Ba}$, выделенного из изотопного генератора, будет определяться следующим образом:

$$\text{РНЧ} = \frac{A_{\text{Ba-137m}}}{A_{\text{Ba-137m}} + A_{\text{Cs-137}}} \quad (8.4)$$

2. Практическое задание

Через колонку пропустите 10–15 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л с максимально возможной скоростью. Фильтрат соберите в стакан. Время окончания пропускания раствора кислоты зафиксируйте. Снимите кривую радиоактивного распада на пересчетном устройстве со сцинтилляционным γ -детектором. Измерения проводите до тех пор, пока скорость счета препарата не упадет до фоновых значений или не примет постоянное (в пределах погрешности измерений) значение. Рассчитайте $I = I_c - I_{\text{ф}}$. Результаты измерений и расчетов сведите в табл. 8.1. Постройте зависимость « $\ln I - t$ ».

Таблица 8.1

Результаты измерений и расчетов

Опыт 1					Опыт 2				
№ п/п	Время от окончания вымывания t , мин	I_c имп/10 с	I имп/10 с	$\ln I$	№ п/п	Время от окончания вымывания t , мин	I_c имп/10 с	I имп/10 с	$\ln I$
1					1				
2					2				
...					...				

Для прямолинейного участка кривой « $\ln I - t$ » найдите уравнение линейной регрессии, определите постоянную распада и скорость счета короткоживущего радионуклида на момент выделения. Рассчитайте

период полураспада и погрешность его определения и сравните с периодом полураспада $^{137\text{m}}\text{Ba}$.

Рассчитайте радионуклидную чистоту (РНЧ) выделенного препарата:

$$\text{РНЧ} = (I_0 - I_k)/I_0,$$

где I_0 — скорость счета короткоживущего радионуклида на момент выделения за вычетом фона; I_k — скорость счета короткоживущего радионуклида на момент окончания измерений за вычетом фона.

Выждите время, необходимое для накопления в колонке дочернего радионуклида, и повторите опыт. Аналогично проведите обработку полученных результатов. Сравните результаты, полученные по двум опытам.

Сделайте выводы о том, является ли выделенный радионуклид $^{137\text{m}}\text{Ba}$ и отвечает ли предложенное устройство требованиям, предъявляемым к изотопным генераторам.

3. Вопросы для самоконтроля

1. Радиоактивные равновесия и их основные характеристики.
2. Преимущества и недостатки работы с короткоживущими радионуклидами.
3. Изотопный генератор. Условия создания изотопного генератора.
4. Какие свойства цезия и бария обуславливают их разделение с использованием неорганических сорбентов на основе ферроцианидов?
5. Методы идентификации короткоживущих радионуклидов. Какой метод используется в данной работе для идентификации $^{137\text{m}}\text{Ba}$?
6. Что такое радионуклидная чистота? Как определить радионуклидную чистоту $^{137\text{m}}\text{Ba}$, полученного с помощью изотопного генератора?
7. Вид зависимости « $\ln I - t$ » для РНЧ препарата $^{137\text{m}}\text{Ba}$ и препарата, загрязненного ^{137}Cs .
8. Приведите аргументы в пользу того, что предложенная вам система работает как изотопный генератор.

8.2

Экспрессный радиохимический анализ водных сред с применением сорбционного концентрирования

1. Особенности радиохимического анализа

Возникновение и формирование радиохимического анализа непосредственно связано с развитием ядерной энергетики и технологии получения и переработки делящихся материалов. В первых аналитических методиках использован опыт выделения отдельных радионуклидов для исследования их ядерно-физических свойств, где основным критерием была радиохимическая чистота источника радиоактивного излучения. Этот критерий был перенесен в аналитическую радиохимию, и длительное время совершенствование методик радиохимического анализа шло по пути повышения радиохимической чистоты определяемого радионуклида в конечном препарате. Данное обстоятельство нашло отражение и в самой трактовке понятия радиохимического анализа как сочетания специфических химических методов выделения радиоэлементов в чистом виде со специальными радиометрическими методиками и аппаратурой, позволяющей регистрировать отдельные акты распада радиоактивных атомов. Совершенствование методов измерения ядерных излучений открыло возможность поиска других схем радиохимического анализа. Очевидно, что если метод конечного определения позволяет одновременно регистрировать индивидуальное излучение различных радионуклидов, операции их предварительного разделения становятся излишними. Исключения составляют задачи, связанные с определением радионуклидов, являющихся «чистыми» α - или β -излучателями.

В радиохимическом анализе на первый план выходят задачи поиска методов экспрессного выделения и количественного концентрирования радионуклидов. Одним из важнейших моментов при использовании сорбционных и экстракционных методов является возможность создания условий, гарантирующих полноту выделения радионуклидов, тем самым исключается необходимость в одной из самых длительных и трудоемких стадий в традиционной схеме радиохимического анализа: в определении «химического выхода» в процессе выделения радионуклидов.

2. Методика определения радионуклидов цезия и стронция в природных водах

Метод экспрессного радиохимического анализа наиболее полно учитывает специфические требования радиохимического контроля, одновременно отражая общие тенденции развития радиохимического анализа. Сущность метода заключается в совмещении стадий последовательного хроматографического выделения радионуклидов из анализируемой пробы и приготовления источников для измерения их радиоактивного излучения.

Выбор конкретной схемы проведения экспрессного хроматографического радиохимического анализа, а именно типов, числа, размеров сорбентов, порядка их расположения в колонке и режимов выделения, определяется задачей анализа (перечнем радионуклидов, подлежащих определению с установленной точностью в заданном диапазоне изменения их активностей) и сведениями о радионуклидном и физико-химическом составе анализируемой среды. Необходимый коэффициент концентрирования устанавливается исходя из возможностей измерительной аппаратуры и требований к нижнему пределу обнаружения радионуклидов с заданной точностью.

Долговременное загрязнение искусственными радионуклидами обширных территорий России после ядерных катастроф на Чернобыльской АЭС и ПО «Маяк» в основном обусловлено долгоживущими продуктами деления ^{137}Cs и ^{90}Sr .

Для выделения Cs наиболее оправдано применение ферроцианидов тяжелых металлов, характеризующихся высоким значением коэффициента распределения ($K_d > 10^5$ мл/г). Специфичность ферроцианидов сохраняется при извлечении Cs из вод любой минерализации, включая морскую воду, в широкой области pH. При этом ферроцианиды не сорбируют из водных растворов с любой кислотностью щелочно-земельные элементы, в том числе и стронций. А в кислых растворах при $\text{pH} < 3$ не сорбируют и редкоземельные элементы (^{90}Y является дочерним радионуклидом ^{90}Sr , имеет $T_{1/2} = 64$ часа, поэтому его сорбционные характеристики должны учитываться при выборе схемы радиохимического анализа водных сред). В традиционных схемах анализа не удается избежать разделения стронция и иттрия, что увеличивает время анализа как минимум на две недели, так как именно это время необходимо на восстановление радиоактивного равновесия в цепочке $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y}$ перед измерением активности концентрата ^{90}Sr .

Этого недостатка лишена двухступенчатая схема комплексного радиохимического анализа, которая предусматривает групповое выделе-

ние на неселективном коллекторе радионуклидов ^{90}Sr и ^{90}Y непосредственно из фильтрата пробы после ее прохождения через селективный сорбент, извлекающий радионуклиды цезия. В качестве сорбента для совместного выделения стронция и иттрия из слабосолевых растворов может быть использован сильнокислотный катионит типа КУ-2, для которого при $\text{pH} > 2$ K_d для стронция составляет не менее 10^3 мл/г и 10^4 мл/г для иттрия. Следовательно, при анализе проба должна иметь кислотность в интервале pH 2–3. Уменьшение pH ниже 2 нежелательно, так как при этом резко уменьшается K_d стронция и иттрия, а при $\text{pH} > 3$ иттрий начинает поглощаться ферроцианидным сорбентом. Консервацию пробы достигают введением кислоты до $\text{pH} = 2-3$, что соответствует выбранным условиям хроматографического разделения цезия и стронция.

3. Практическое задание

Метод анализа распространяется на природные воды низкого соледержания, в том числе хозяйственно-питьевого назначения, и предусматривает индивидуальное выделение радионуклидов цезия и стронция сорбционным концентрированием радионуклидов в динамических условиях из проб воды с помощью селективного композиционного неорганического сорбента марки НКФ-Ц и катионита КУ-2.

В пробу водопроводной воды объемом 1 л внесите аликвоту образцовых радиоактивных растворов ^{137}Cs и ^{90}Sr для задания требуемого уровня удельной активности и соляной или азотной кислотой доведите pH раствора до 2–3. Одновременно такой же объем образцовых радиоактивных растворов ^{137}Cs и ^{90}Sr внесите в измерительную кювету с навесками сорбентов НКФ-Ц и КУ-2 для приготовления эталонных источников. Навески сорбентов возьмите точно такие же, как и при заполнении хроматографических колонок ($m_{\text{КУ-2}} = 1,5$ г; $m_{\text{НКФ-Ц}} = 0,4$ г). С помощью перистальтического насоса пробу прокачайте со скоростью 15 мл/мин через последовательно соединенные хроматографические колонки, заполненные сорбентами НКФ-Ц и КУ-2. После пропускания всего объема раствора выгрузите сорбенты из колонки, высушите, тщательно перемешайте и засыпьте в измерительные кюветы для проведения радиометрических и спектрометрических измерений. Для определения коэффициента сечности используйте эталонные образцы, приготовленные как описано выше, и фоновый образец, содержащий неэкспонированный сорбент той же марки и в том же количестве, что и радиометрируемый эталон или концентрат. Для всех

образцов измерьте скорость счета с фоном ($I_{\text{эс}}, I_{\text{кс}}$ имп/сек) на радиометрической или спектрометрической установке в течение времени, обеспечивающего относительную погрешность не выше 5% для доверительной вероятности 0,95. Измерения проведите для обоих сорбентов по β - и γ -счету. Результаты измерений внесите в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Результаты измерений

	НКФ-Ц				КУ-2			
	β		γ		β		γ	
	I_i	$\bar{I} \pm \Delta$	I_i	$\bar{I} \pm \Delta$	I_i	$\bar{I} \pm \Delta$	I_i	$\bar{I} \pm \Delta$
$I_{\text{ф}}, \text{имп}/100 \text{ с}$								
$I_{\text{эс}}, \text{имп}/100 \text{ с}$								
$I_{\text{кс}}, \text{имп}/100 \text{ с}$								

Рассчитайте скорость счета концентрата $I_{\text{к}} = I_{\text{кс}} - I_{\text{ф}}$, имп/сек и эталона $I_{\text{э}} = I_{\text{эс}} - I_{\text{ф}}$, имп/с, где $I_{\text{ф}}$ — скорость счета фонового образца (тем самым учитывается содержащаяся в неэкспонированном сорбенте радиоактивность), имп/с. Проведите расчет основных характеристик процесса извлечения цезия и стронция:

$K_{\text{сч}} = I_{\text{э}}/A_{\text{э}}$ — коэффициент счетности, $A_{\text{э}}$ — абсолютная активность эталонного образца, Бк;

$$B = \frac{I_{\text{к}}}{I_{\text{э}}} \text{ — выход в концентрат;}$$

$A_{\text{к}} = I_{\text{к}}/K_{\text{сч}}$ — активность концентрата, Бк;

$$\text{РНЧ}(\text{Cs}) = \frac{A_{\text{к}}(\text{Cs}_{\gamma})}{A_{\text{к}}(\text{Cs}_{\beta})} \text{ — радионуклидная чистота концентрата цезия;}$$

$$\text{РНЧ}(\text{Sr}) = \frac{A_{\text{к}}(\text{Sr}_{\beta}) - A_{\text{к}}(\text{Sr}_{\gamma})}{A_{\text{к}}(\text{Sr}_{\beta})} \text{ — радионуклидная чистота концентрата стронция;}$$

$K_K = \frac{BV_p}{m}$ — коэффициент концентрирования, где V_p — объем раствора (1000 мл), m — масса сорбента, г;

$$K_{оч} = \frac{I_3}{(I_3 - I_K)} \text{ или } K_{оч} = 1/(1 - S) \text{ — коэффициент очистки.}$$

Результаты расчетов внесите в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Результаты расчетов

	Cs		Sr	
	β	γ	β	γ
I_3 имп/с				
I_K имп/с				
$K_{оч}$				
B				
A_K, B_K				
РНЧ				
K_K				
$K_{оч}$				

Рассчитанное значение A_K сравните с введенной в пробу активностью данного радионуклида. Кроме этого рассчитайте удельную активность анализируемой пробы по отдельным радионуклидам $A_{уд}$ (^{137}Cs), $A_{уд}$ (^{90}Sr) с учетом реально достигнутой погрешности результатов измерения. Сделайте выводы об эффективности предложенной методики радиохимического анализа.

4. Вопросы для самоконтроля

1. Объясните выбор условий проведения анализа: последовательность расположения сорбентов в колонке, скорость фильтрации раствора, значение pH раствора.
2. Что такое выход радионуклида в схеме анализа?
3. Что такое радионуклидная чистота (РНЧ). Поясните формулы для расчета РНЧ, приведенные в работе (воспользуйтесь схемами распада изотопов ^{137}Cs и ^{90}Sr).

Библиографический список

1. Барсуков О. А. Основы физики атомного ядра. Ядерные технологии / О. А. Барсуков. М. : Физматлит, 2011. 560 с.
2. Сахаров В. К. Радиоэкология : учеб. пособие / В. К. Сахаров. СПб. : Издательство «Лань», 2006. 320 с.
3. Сапожников Ю. А. Радиоактивность окружающей среды / Ю. А. Сапожников, Р. А. Алиев, С. Н. Калмыков. М. : Бинном. Лаборатория знаний, 2006. 286 с.
4. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009) : СанПиН 2.6.1.2523–09 от 02.07.2009 : зарегистрированы в М-ве юстиции РФ 14.08.2009 : ввод в действие с 01.09.2009.
5. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010) : СП 2.6.1.2612–10 от 26.04.2010 : зарегистрированы в М-ве юстиции РФ 11.08.2010 // Рос. газ. 2010. № 210.
6. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода : учеб. пособие для ун-тов / В. Б. Лукьянов [и др.]. М. : Высш. шк., 1985.
7. Коробков В. И. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности / В. И. Коробков, В. Б. Лукьянов. М. : Атомиздат, 1973. 216 с.
8. Несмеянов А. Н. Радиохимия / А. Н. Несмеянов. М. : Химия, 1979. 559 с.
9. Бетенеков Н. Д. Основы радиохимии : учеб. пособие / Н. Д. Бетенеков, Т. А. Недобух. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2009. 207 с.
10. Бетенеков Н. Д. Радиоэкология : учеб. пособие / Н. Д. Бетенеков, Т. А. Недобух. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2009. 247 с.
11. Воронина А. В. Прикладная радиоэкология : учеб. пособие / А. А. Воронина, Н. Д. Бетенеков, Т. А. Недобух. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2009. 222 с.
12. МУ 2.6.1.2838–11. Радиационный контроль и санитарно-эпидемиологическая оценка жилых, общественных и производственных зданий и сооружений после окончания их строительства, капитального ремонта, реконструкции : [метод. указания] : введ. 28.02.2011.

Оглавление

РАЗДЕЛ 1	
Взаимодействие ионизирующих излучений с веществом	3
1.1. Идентификация β -излучающих радионуклидов путем анализа кривых ослабления.....	6
1.2. Взаимодействие γ -излучения с веществом	11
РАЗДЕЛ 2	
Элементы радиометрии и спектрометрии ядерных излучений	17
2.1. Рабочая характеристика счетчиков ионизирующих излучений	20
2.2. Спектрометрия ионизирующих излучений	25
РАЗДЕЛ 3	
Математическая обработка результатов измерения радиоактивности ...	39
3.1. Проверка гипотезы о подчинении результатов измерения активности распределению Пуассона	41
3.2. Проверка гипотезы о принадлежности двух выборок одной генеральной совокупности. Построение доверительных интервалов	47
3.3. Нахождение оптимального времени измерения радиоактивного препарата. Оценка погрешности результатов косвенных измерений	54
РАЗДЕЛ 4	
Основы дозиметрии и радиационной безопасности	58
4.1. Дозиметрический контроль производственных помещений.....	60
4.2. Проведение радиационно-гигиенического обследования жилых и общественных помещений.....	64

РАЗДЕЛ 5	
Основные источники радиационного воздействия на окружающую среду.....	70
5.1. Определение удельной активности проб почвы.....	72
5.2. Определение естественных и искусственных радионуклидов в объектах окружающей среды методом γ -спектрометрии.....	77
РАЗДЕЛ 6	
Состояние радионуклидов-микрокомпонентов в водных растворах	80
6.1. Определение состояния радионуклидов в растворе методом ультрафильтрации	82
6.2. Исследование состояния тория-234 в водном растворе сорбционным методом	85
РАЗДЕЛ 7	
Процессы межфазного распределения радионуклидов	93
7.1. Сорбционные методы концентрирования радионуклидов из природных вод и технологических растворов	98
7.2. Влияние концентрации фонового электролита на процессы межфазного распределения радионуклидов	103
7.3. Определение кинетического режима сорбции цезия неорганическими сорбентами из природных вод...	110
7.4. Разделение радионуклидов тория и урана в динамических условиях.....	117
РАЗДЕЛ 8	
Элементы прикладной радиохимии	124
8.1. Применение изотопных генераторов для получения короткоживущих радионуклидов	124
8.2. Экспрессный радиохимический анализ водных сред с применением сорбционного концентрирования.....	128
Библиографический список	133

Учебное издание

Недобух Татьяна Алексеевна
Воронина Анна Владимировна
Кутергин Андрей Сергеевич

**ОСНОВЫ
РАДИОХИМИИ
И ДОЗИМЕТРИИ**

Редактор *Т. Е. Мерц*
Верстка *О. П. Игнатьевой*

Подписано в печать 25.12.2014. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага писчая. Плоская печать. Гарнитура Newton.
Уч.-изд. л. 7,8. Усл. печ. л. 8,5. Тираж 70 экз.
Заказ № 9.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: 8 (343) 350-56-64, 350-90-13
Факс: 8 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru

