

## ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ РАДИОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

А.Н. Берлизов, В.В. Тришин

Рассмотрена задача оптимизации методики радиохимического анализа содержания трансураниевых элементов в образцах окружающей среды при наличии фоновой компоненты, пропорциональной активности вносимого в исследуемый образец стандартного раствора. Получены соотношения для расчета оптимальных величин активности стандартного раствора и времени измерения, необходимых для достижения заданной точности анализа, а также величины минимальной детектируемой активности. Показано, что наличие неопределенности в указанной составляющей фона ставит принципиальное ограничение на минимальную величину измеряемой активности.

Типичным при проведении радиоэкологических исследований является выполнение массовых анализов проб окружающей среды, а также измерение образцов, содержащих низкие (близкие к фоновым) активности определяемых радионуклидов, что требует, с одной стороны, обеспечения высокой производительности анализа, а с другой - достижения предельных показателей используемых для этого аналитических методик. Удовлетворение этих противоречивых требований возможно путем оптимального выбора параметров и условий анализа, которые обеспечивают достижение заданной точности измерения в течение минимального промежутка времени, а при заданном времени измерения характеризуются наилучшей чувствительностью либо наименьшим значением минимальной детектируемой активности (МДА). В данной работе рассмотрена подобная задача, связанная с оптимизацией стандартной методики радиохимического анализа содержания трансураниевых элементов в образцах окружающей среды.

Методика предполагает внесение в исследуемый образец определенного количества стандартного радиоактивного раствора (так называемой метки), содержащего радиоактивный изотоп с хорошо известной активностью. Атомы внесенного радионуклида вместе с атомами определяемого радионуклида того же самого химического элемента проходят стадию радиохимического выделения, после которой измеряется спектр  $\alpha$ -излучения образца. Полученный спектр содержит линии определяемого и внесенного радионуклидов, по соотношению площадей которых рассчитывается искомая величина активности.

Рабочую формулу метода не трудно получить, записав выражения для числа отсчетов  $S_0$  в области регистрации линии излучения радионуклида, активность которого определяется, и числа отсчетов  $S_m$  в области линии излучения радиоактивной метки:

$$S_0 = \chi \varepsilon (A_0 + \alpha A_m) t + B_0 t, \quad (1)$$

$$S_m = \chi \varepsilon A_m t + B_m t, \quad (2)$$

откуда для активности определяемого радионуклида имеем

$$A_0 = A_m \cdot \left( \frac{S_0 - B_0 t}{S_m - B_m t} - \alpha \right). \quad (3)$$

Здесь  $A_m$  - активность стандартного раствора;  $\chi$  - химический выход;  $\varepsilon$  - эффективность



регистрации спектрометра (считается независимой от энергии  $\alpha$ -частиц);  $t$  - время измерения спектра. Под фоном, который описывается средними скоростями счета импульсов  $V_0$  и  $V_m$  в области регистрации линий исследуемого радионуклида и метки, понимается естественный радиоактивный фон, а также возможный вклад излучения других радионуклидов исследуемого образца в указанные области регистрации. Коэффициент  $\alpha$  учитывает составляющую фона в области регистрации линии определяемого радионуклида, вклад которой пропорционален активности внесенного раствора метки. Можно указать как минимум на три возможных источника данной фоновой компоненты.

Этот вклад, например, может быть обусловлен непрерывной фоновой подставкой под анализируемым пиком вследствие левосторонней затяжки более высокоэнергетической и, как правило, более интенсивной линии метки (рис. 1, а), а также наличием близкой по энергии линии излучения радионуклида, входящего в стандартный раствор в качестве примеси (рис. 1, б). Указанные факторы могут играть существенную роль при анализе проб окружающей среды где, ввиду необходимости проведения измерений в близкой геометрии (из-за малости измеряемых активностей), а также значительной толщины получаемых  $\alpha$ -источников, форма линии и энергетическое разрешение измеренных спектров обычно далеки от оптимальных.

Еще один фактор, способный значительно ухудшить показатели методики, состоит в возможном присутствии в стандартном растворе примеси радионуклида, активность которого определяется в исследуемом образце. Примером может служить анализ содержания  $^{241}\text{Am}$  с использованием в качестве метки радионуклида  $^{243}\text{Am}$ , стандартный раствор

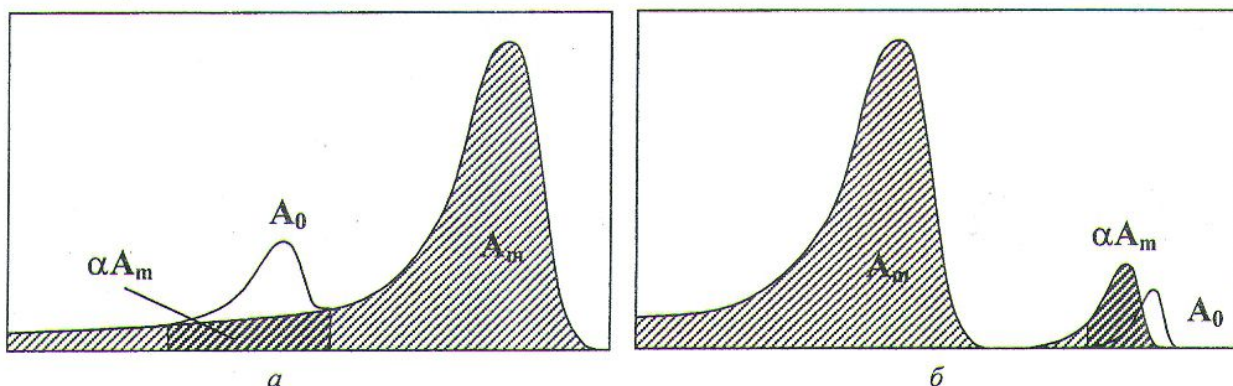


Рис. 1. Возможные случаи вклада излучения метки в область регистрации линии определяемого радионуклида.

которого всегда содержит заметное количество примеси  $^{241}\text{Am}$  (табл. 1). Аналогичная ситуация имеет место при анализе содержания  $^{239}\text{Pu}$ , если в качестве метки используется раствор  $^{242}\text{Pu}$ . В рассмотренных случаях вклад метки в область регистрации линии исследуемого образца не может быть определен непосредственно при обработке измеренного спектра, а должен рассчитываться по данным паспортизации радиоактивного раствора. Величина этого вклада также прямо пропорциональна внесенной активности, а коэффициент пропорциональности  $\alpha$  равен относительному содержанию интерферирующей примеси.

Таким образом, увеличение активности стандартного раствора не всегда может приводить к улучшению в точности анализа и, в общем случае, вносимая в образец активность должна быть оптимизирована, исходя из предполагаемой величины измеряемой активности, требуемой точности анализа и заданного времени измерения.

Чтобы найти оптимальное количество стандартного раствора, вносимого в исследуемый образец, проанализируем величину  $\eta$  относительной точности измерения



Таблица 1. Возможные характеристики некоторых стандартных растворов, применяемых для анализа содержания трансурановых элементов в образцах окружающей среды

Радионуклид	Концентрация, Бк/г	Относительное содержание примеси, %
<sup>243</sup> Am	6.8	<sup>241</sup> Am - 3.80
	4560*	<sup>241</sup> Am - 0.50
	31150*	<sup>241</sup> Am - 0.61
	737500*	<sup>241</sup> Am - 0.51
<sup>236</sup> Pu	161.5*	<sup>238</sup> Pu - 0.12, <sup>232</sup> U - 0.08
<sup>239</sup> Pu	20955*	<sup>238</sup> Pu + <sup>241</sup> Am - 0.1
<sup>242</sup> Pu	4.24	<sup>239</sup> Pu - 1.1, <sup>238</sup> Pu - 1.6

\* Данные из каталога "Калибровочные стандарты и инструменты для измерения радиоактивности" фирмы Amersham International, 1997.

активности  $A_0$ , выражение для которой не трудно получить из (3) методом частных производных. С учетом предположений  $D(S_0)=S_0$ ,  $D(S_m)=S_m$ ,  $D(B_0t)=B_0t$ ,  $D(B_mt)=B_mt$  относительно дисперсии числа реальных и фоновых отсчетов в соответствующих областях спектра имеем

$$\eta^2 = \left( \frac{\Delta A_0}{A_0} \right)^2 = \frac{\chi \varepsilon A_m A_s (A_m + A_s) + 2(B_0 A_m^2 + B_m A_s^2)}{\chi^2 \varepsilon^2 A_m^2 A_0^2 t} + \left( \frac{A_m \Delta \alpha}{A_0} \right)^2 + \left( \frac{\Delta A_m}{A_m} \right)^2, \quad (4)$$

где символом  $\Delta$  обозначены погрешности величин, а также введено обозначение  $A_s = A_0 + \alpha A_m$ . Отсюда не трудно получить соотношение

$$t = \frac{\chi \varepsilon A_m A_s (A_m + A_s) + 2(B_0 A_m^2 + B_m A_s^2)}{\chi^2 \varepsilon^2 (A_0^2 (\eta^2 A_m^2 - (\Delta A_m)^2) - A_m^4 (\Delta \alpha)^2)}, \quad (5)$$

позволяющее оценить время измерения спектра, необходимое для достижения заданной относительной точности определения активности при данном количестве и характеристиках стандартного раствора, внесенного в образец, а также эффективности радиохимического выделения и  $\alpha$ -спектрометрии.

На рис. 2 представлены зависимости времени измерения от количества внесенной активности стандартного раствора, рассчитанные на основании (5) для разных значений определяемой активности и требуемой точности анализа при следующих значениях параметров методики:  $\alpha = 0.038$ ,  $\Delta \alpha = 0.02\alpha$ ,  $\Delta A_m = 0.05 A_m$ ,  $\chi = 0.6$ ,  $\varepsilon = 0.3$ ,  $B_0 = B_m = 0$ . Как следует из приведенных на рисунке данных, оптимальное значение активности стандартного раствора, при котором заданная величина активности образца может быть измерена в течение наиболее короткого промежутка времени, при данных параметрах методики практически не зависит от требуемой точности анализа.

Количественные оценки на основе (5) показывают, что если относительная точность, с которой известны активность метки и интерферирующей примеси (далее будем считать, что этот фактор дает основной вклад в  $\alpha$ ), гораздо лучше требуемой точности анализа, т. е.



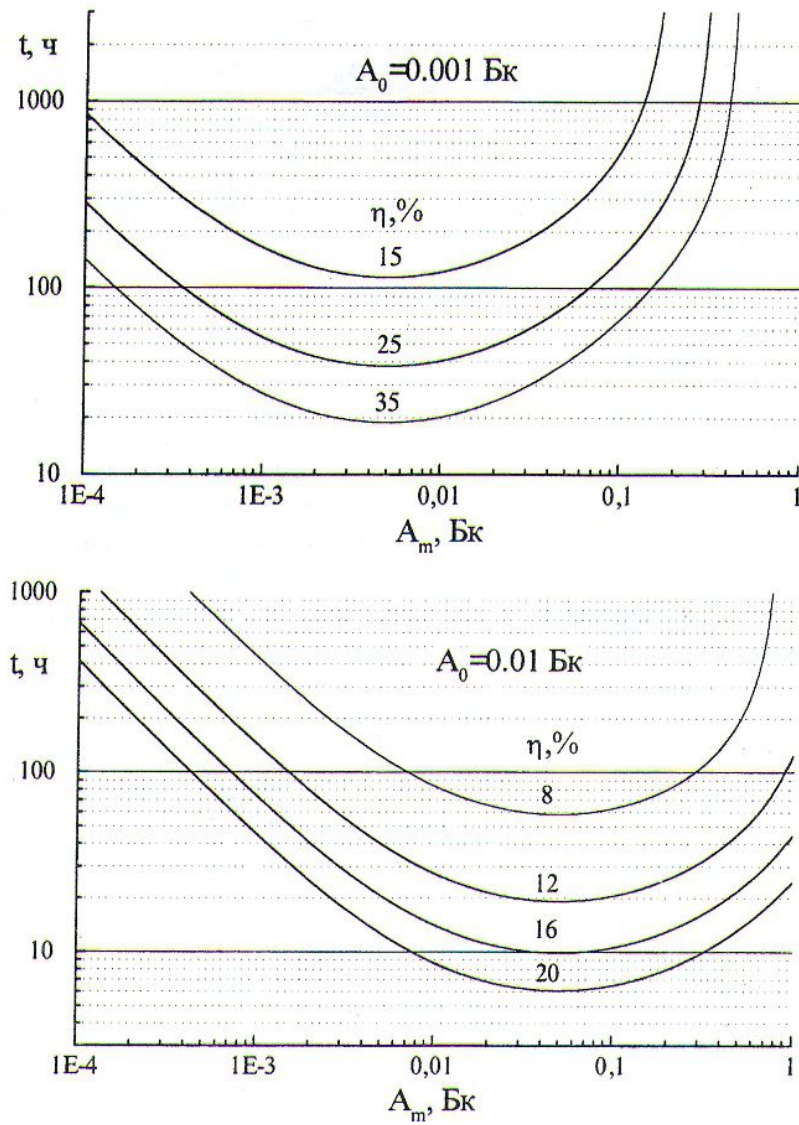


Рис. 2. Расчетные зависимости времени измерения от активности вносимого в образец стандартного раствора для разных величин измеряемой активности и точности анализа.

$$\eta \gg \frac{\Delta A_m}{A_m}, \quad \eta \gg \frac{A_i}{A_0} \cdot \frac{\Delta \alpha}{\alpha}, \quad (6)$$

где  $A_i = \alpha A_m$  - активность примесного радионуклида, а средняя скорость счета фоновых импульсов в области регистрации линии метки удовлетворяет условию

$$B_m \ll \frac{\chi \epsilon A_0}{4 \sqrt{\alpha(\alpha + 1)}}, \quad (7)$$

то величина оптимальной активности стандартного раствора определяется только величиной измеряемой активности и относительным содержанием интерферирующей примеси и может

быть оценена как

$$A_m^{\text{опт}} = \frac{A_0}{\sqrt{\alpha(\alpha+1)}} \approx \frac{A_0}{\sqrt{\alpha}} \quad (\alpha \ll 1). \quad (8)$$

Соответствующее данной активности время измерения спектра дается выражением

$$t_{\text{опт}} = \frac{\chi \varepsilon A_0 \xi_\alpha^2 + 2B_0}{(\chi \varepsilon \eta A_0)^2}, \quad \text{где } \xi_\alpha = \sqrt{\alpha} + \sqrt{1+\alpha} \approx 1 + \sqrt{\alpha} \quad (\alpha \ll 1). \quad (9)$$

Поскольку условие (7) является достаточно слабым и для реальных параметров обычно используемых  $\alpha$ -спектрометров выполняется вплоть до величин активности  $A_0 = 0.001 \div 0.01$  Бк, то соотношения (8) и (9) применимы для оценки оптимального количества метки и времени измерения в большинстве практических ситуаций.

Выражение (5) в неявном виде содержит зависимость измеряемой активности образца  $A_0$ , которую можно использовать для расчета величины минимальной детектируемой активности, соответствующей заданной точности анализа, времени измерения, химическому выходу, эффективности спектрометрической установки и фоновым условиям. На рис. 3 приведены результаты таких расчетов, где показаны зависимости МДА от активности вносимого стандартного раствора при следующих параметрах методики:  $\Delta A_m = 0.05 A_m$ ,  $\alpha = 0.011$ ,  $\Delta \alpha = 0.025 \alpha$ ,  $\varepsilon = 0.3$ ,  $\chi = 0.4$ ,  $B_m = B_0 = 3 \cdot 10^{-5}$  имп/с. Минимальные значения МДА соответствуют оптимальным условиям анализа, которые определяются соотношениями (8) и (9), из которых не трудно получить

$$\text{МДА}_{\text{min}} = A_m^{\text{опт}} \sqrt{\alpha(\alpha+1)} = \frac{\xi_\alpha^2}{2\chi\varepsilon\eta^2} \left\{ 1 + \sqrt{1 + \frac{8B_0 t \eta^2}{\xi_\alpha^4}} \right\}. \quad (10)$$

Как следует из рис. 3, при величине активности стандартного раствора, далекой от оптимальной, значение МДА может быть значительно хуже данного. Следует также отметить, что полученные оценки оптимальных параметров и значения МДА соответствуют погрешности методики, оцененной для доверительной вероятности  $p = 1 - \gamma = 0.68 (\pm 1\sigma)$ . При другом значении доверительной вероятности во всех приведенных выше выражениях следует заменить  $\eta \rightarrow \eta / k_{1-\gamma/2}$ , где  $k_{1-\gamma/2}$  - квантиль стандартного распределения, соответствующая уровню значимости  $\gamma$ .

Для оценки возможностей методики также полезно записать выражение для предельно достижимой величины  $\text{МДА}_\infty$ , которая реализуется при бесконечном времени измерения. Соотношение (10) в данном случае не применимо, поскольку при уменьшении измеряемой активности второе из условий (6) перестает выполняться. Искомое выражение можно получить, приравняв знаменатель (5) к нулю, что дает

$$\text{МДА}_\infty = \frac{A_m \Delta \alpha}{\sqrt{\eta^2 - \left( \frac{\Delta A_m}{A_m} \right)^2}}. \quad (11)$$



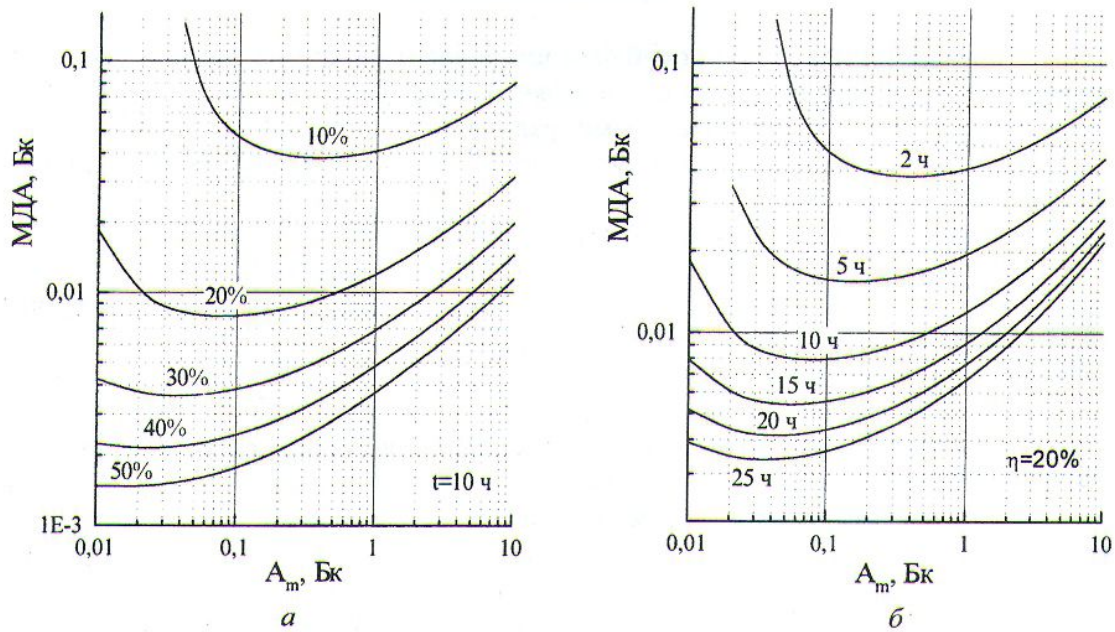


Рис. 3. Зависимости МДА от количества внесенного в образец стандартного раствора, рассчитанные для разных значений времени измерения (а) и точности анализа (б).

Как следует из данного соотношения, когда относительная активность интерферирующей примеси в стандартном растворе известна с конечной точностью, всегда имеется принципиальное ограничение на минимальную величину активности, которую можно измерить данным методом. В то же время, если  $\Delta\alpha = 0$ , то всегда существует сколь угодно большое, но конечное время, за которое можно измерить произвольную величину активности с заданной точностью.

### ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТОДИКИ РАДІОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ТРАНСУРАНОВИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ЗРАЗКАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

А.М. Берлізов, В.В. Тришин

Розглянуто задачу оптимізації методики радіохімічного аналізу вмісту трансуранових елементів у зразках навколишнього середовища при наявності фонові компоненти, яка пропорційна активності стандартного розчину, що вноситься в досліджуваний зразок. Отримано співвідношення для розрахунку оптимальних величин активності стандартного розчину і часу вимірювання, необхідних для досягнення заданої точності аналізу, а також величини мінімальної детектованої активності. Показано, що наявність невизначеності у зазначеній складовій фоні ставить принципове обмеження на мінімальну величину активності, яку можна виміряти.

### OPTIMIZATION OF RADIOCHEMICAL TECHNIQUE FOR TRANSURANIUM ELEMENT CONTENT DETERMINATION IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

A.N. Berlizov, V.V. Tryshyn

Optimization of technique for transuranium element content determination in environmental samples under presence of background component, which is proportional to tracer activity, is considered. Expressions for calculating of tracer solution activity and measuring time optimal values, needed for achieving required precision of the analysis, as well as low limit of detection are obtained. It is shown, that presence of uncertainty in the above background component sets principal limit on the value of minimal activity, which can be measured.