

Сравнительные характеристики методов определения суммарных радиологических показателей в воде

Обоснована важность определения суммарных радиологических показателей при анализе воды хозяйственно-питьевого назначения.

Описаны методы определения суммарных альфа- и бета-активностей.

Кроме классического метода радиометрии сухого остатка предложен новый метод с использованием жидкосцинтилляционных приборов для измерений.

Проведено сравнение использования методов на различных приборах. Для метода сухого остатка на УМФ-2000 с полупроводниковым кремниевым детектором и LB-770 с газопоточными пропорциональными счетчиками. Для ЖС-метода на спектрометрах СКС-07П-Б11 (Кондор) и TriCarb-4810TR производства «Perkin Elmer».

Использовались модельные пробы, приготовленные из ОРР Рb-210 в равновесии с дочерними продуктами распада.

Исследования проводились для воды разной минерализации: дистиллированной воды, водопроводной воды с минерализацией 300 мг/л и воды с минерализацией 1000 мг/л.

Показаны преимущества и недостатки рассмотренных методов и важность их совместного использования.

**Ю.Н.Гончар, Н.О.Гудыменко,
И.А.Каширин, В.А.Гудыменко,
С.В.Малиновский**

ООО «ГИЦ ПВ», г. Москва

Ключевые слова:

жидкосцинтилляционная спектрометрия, цинтилляционный коктейль, радионуклидный анализ, счетный образец, суммарная активность, альфа-излучение, бета-излучение.

Чистая питьевая вода является важнейшим фактором нормального существования и здоровья человека.

Наиболее доступными к использованию являются поверхностные воды – воды открытых водоемов и подземные воды первого горизонта, но при этом данные объекты легко подвержены антропогенному воздействию.

В поверхностные воды загрязняющие компоненты могут поступать из недостаточно очищенных сточных вод промышленных предприятий (нефтепродукты, тяжелые металлы, в т. ч. кадмий, ртуть, свинец и др.), хозяйственно-бытовых стоков (поверхностно-активные вещества (ПАВы), фосфаты, фекальные загрязнения), а также вымываться дождями из почв сельхозугодий (нитраты, пестициды и др.). Усиление антропогенного воздействия на поверхностные воды (промышленное загрязнение бассейнов рек и водохранилищ) приведет к тому, что вода в них в ближайшее время не будет соответствовать санитарным требованиям [1,2].

Одно из направлений в целях водоснабжения населения планеты качественной питьевой водой – все более интенсивное использование подземных, в том числе артезианских вод. Но в отличие от поверхностных, подземные воды нередко характеризуются повышенным содержанием природных альфа-излучающих радионуклидов (^{226}Ra , ^{234}U , ^{238}U , ^{210}Po и др.), железа, солей жесткости, фторидов и др.

Особенно актуальна данная проблема для Московского региона, в котором за счет подземных вод удовлетворяется более 93% потребности области в воде хозяйственно-питьевого назначения [3], при этом мощность зоны пресных вод достигает 300 м [4]. Несмотря на то, что современное водоснабжение г. Москвы базируется в основном на использовании поверхностных вод из водохранилищ, расширение границ столицы требует использования запасов артезианских вод на территориях

Новой Москвы и Московского региона. И, независимо от источника водоснабжения, питьевая вода должна соответствовать требованиям СанПиН [1].

Как уже упоминалось выше, естественная радиоактивность природных вод обусловлена, прежде всего, присутствием изотопов ^{222}Rn , ^{220}Rn , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{234}U , ^{238}U , ^{40}K , реже – ^{210}Po и ^{210}Pb . Техногенная радиоактивность обычно обусловлена присутствием ^{90}Sr и ^{137}Cs в поверхностных водах и намного реже – в грунтовых.

Определение изотопного состава воды – длительный, дорогостоящий и весьма трудозатратный процесс. Согласно законодательству РФ [1,2], начальным этапом проведения радиологических исследований питьевой воды является определение суммарных показателей, на основе которых принимается решение о необходимости дальнейшего анализа. Для примера, из всех исследованных в ГИЦ ПВ проб 2023–2024 гг. только 20% требовали проведения дальнейшего радионуклидного анализа (рис.1). Поэтому определение суммарной удельной альфа- и бета-активности составляет значительную часть работы радиологической лаборатории.

Методы определения суммарных альфа- и бета-активностей

Радиометрия сухого остатка

Наиболее распространенным методом определения суммарных показателей в воде является радиометрия сухого остатка [5]. Поскольку величины суммарной альфа-, бета-активности в питьевых природных водах обычно невелики, пробоподготовка предусматривает концентрирование пробы путем соосаждения на неизотопных носителях или упаривание и последующую сульфатацию определенного объема воды. Невысокая эффективность регистрации используемых радиометров (5–10%) приводит к необходимости выпаривать

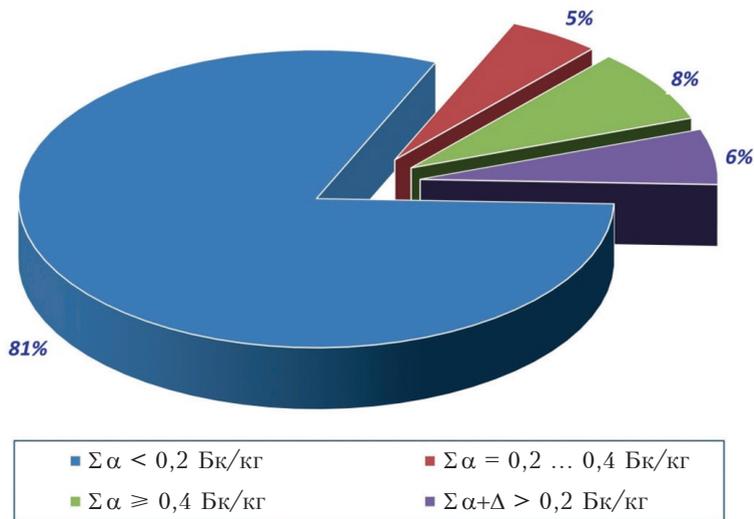


Рис.1. Распределение проб по значению удельной суммарной альфа-активности.

большие объемы воды. Для итогового расчета активности необходимо знать массу осадка и массу счетного образца. Кроме того, используемые приборы калибруются, как правило, на какие-то определенные радионуклиды, а состав исследуемых проб в большинстве случаев неизвестен. Все это вместе приводит к ошибкам при применении метода.

Метод сухого остатка широко представлен в литературе и в соответствующих методиках, так что подробно на нем останавливаться не будем. Более подробно опишем гораздо менее распространенный жидкосцинтилляционный метод определения суммарных показателей.

Жидкосцинтилляционный метод

Метод жидкосцинтилляционной спектрометрии (ЖСС) в системе радиоизотопных исследований является уникальным, поскольку обладает возможностью с высокой эффективностью регистрировать практически все виды радиоактивных излучений и теоретически позволяет определять в питьевой воде все контролируемые радионуклиды как природного, так и техногенного происхождения самостоятельно, без привлечения других спектрометрических методов. Кроме того, метод ЖСС характеризуется гораздо меньшими трудоза-

тратами и временем подготовки счетного образца по сравнению с традиционными методами анализа, а при использовании разработанного программного комплекса расшифровки непрерывных спектров «SpectraDec/LiquidMaster» во многих случаях позволяет получать оперативную информацию о радионуклидном составе объектов без предварительного радиохимического выделения индивидуальных компонентов и определять с высокой чувствительностью активность контролируемых радионуклидов на уровнях гораздо ниже установленных уровней вмешательства.

Подготовка пробы для определения суммарной альфа-, бета-активности при использовании ЖСС-метода требует меньших временных, материальных затрат и труда радиохимика по сравнению с классическими методами пробоподготовки [6,7]. А наличие приборов с автоматизированной пробоподачей позволяет проводить набор спектра без присутствия оператора в вечернее и ночное время, а также в выходные и праздничные дни, что значительно повышает производительность труда. Но данный подход имеет и немало особенностей, которые следует учитывать в практике лабораторной работы.

Описание ЖС-метода определения суммарных показателей

Метод жидкосцинтилляционной спектрометрии широко представлен в печати [8]. Тем не менее, большинство работ посвящены именно спектрометрии, т. е. определению радионуклидного состава проб. Это требует для каждого прибора создания радионуклидной библиотеки, включающей все нуклиды, которые могут быть в измеряемых пробах, что не всегда выполнимо. Для реализации метода определения суммарных показателей предлагается упрощенный подход, не требующий проведения таких трудоемких и затратных процедур калибровки. Основная проблема связана с тем, что в ЖС-спектре альфа-излучение регистрируется в области бета-излучения. Тем не менее, возможность разделения альфа- и бета-составляющих имеется и связана со следующими их свойствами (рис.2):

- все бета-спектры имеют похожую форму, непрерывны и начинаются с нуля;
- альфа-пики расположены в определенной части ЖС-спектра.

Отсюда вытекает метод разделения (рис.3):

- формирование подложки из характерных непрерывных бета-спектров;

- выделение на ее фоне альфа-составляющей;
- получение бета-составляющей вычитанием из полного спектра альфа-составляющей.

Для реализации метода достаточно иметь небольшую библиотеку радионуклидов с простыми бета-спектрами, например, ^3H , ^{14}C , ^{90}Sr , ^{137}Cs . Для примера, приборы серии СКС-07П производства ГК ГринСтар уже в базовой комплектации калибруются на эти радионуклиды.

Кроме упрощенной пробоподготовки, особенно при анализе водных проб, главное преимущество этого метода – 100% эффективность регистрации любого альфа-излучения и бета-излучения с энергией выше 50 кэВ, что полностью исключает ошибку результатов измерений, связанную с некорректностью определения эффективности регистрации проб неизвестного состава.

Но есть одна важная проблема использования метода, особенно при его сравнении с другими методами определения суммарных показателей, которая вызвана тем, что ЖС-приборы регистрируют бета-излучение практически с 0 кэВ, что недостижимо для приборов, используемых в методах сухого остатка. Поэтому для обеспечения основополагающего

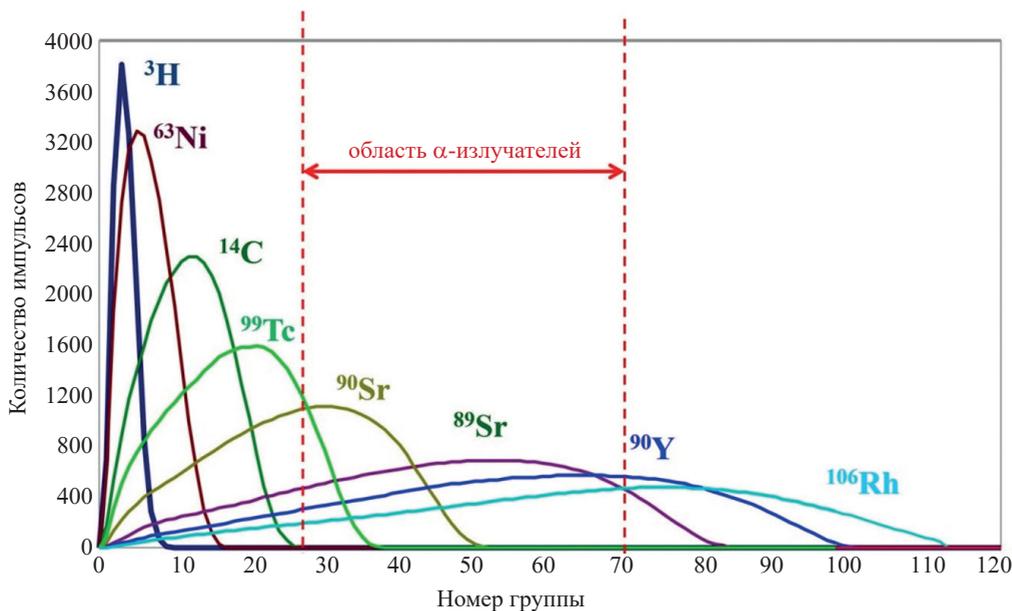
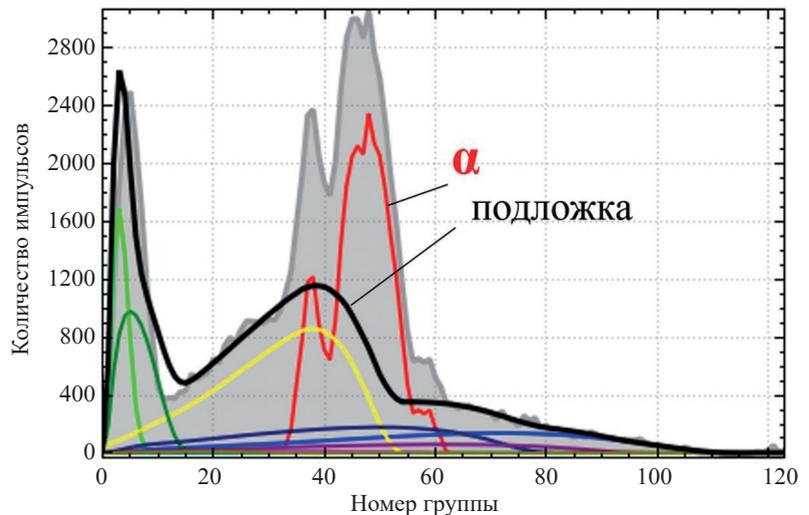


Рис.2. Спектры характерных бета-излучателей.

Рис.3. Выделение альфа- и бета-составляющих спектра.



принципа – единства измерений – в программе обработки спектров «SpectraDec/Liquid Master», реализующей ЖС-метод, имеется возможность как рассчитывать полную суммарную бета-активность во всем энергетическом диапазоне, так и искусственно отсекал мягкую часть спектра для обеспечения согласия результатов с методом сухого остатка.

Приборы

При выполнении работ использовались приборы:

Для метода сухого остатка – альфа-бета-радиометры:

- УМФ-2000 производства НПП «Доза», использующий полупроводниковый кремниевый детектор для регистрации излучения;
- LB-770 производства «Berthold Technologies», использующий газопоточный принцип регистрации заряженных частиц с пропорциональными счетчиками.

Для ЖС-метода использовали спектрометры:

- СКС-07П-Б11 (Кондор) производства ГК «ГринСтар»;
- TriCarb-4810TR производства «Perkin Elmer».

Приготовление счетных образцов

Основным требованием к счетному образцу в ходе пробоподготовки для ЖСС является его прозрачность. Питьевые воды имеют различное происхождение и, соответственно, минерализацию. Пробы с высокой минерализацией при смешивании со сцинтилляционным коктейлем могут давать помутнение, что приводит к некорректности результатов измерения.

Для приготовления модельных проб использовали воды с различной минерализацией (дистиллированную, водопроводную и воду с минерализацией 0,9–1,0 г/л, которую получали путем внесения в водопроводную воду раствора хлорида кальция).

В качестве радиоактивной метки применяли раствор контрольного образца водной пробы, приготовленный из ОРР равновесного ^{210}Pb , в состав которого входят три различных излучателя: родительский ^{210}Pb с мягким бета-излучением (< 64 кэВ), дочернее ^{210}Bi с жестким бета-излучением (< 1162 кэВ) и альфа-излучатель ^{210}Po (5304 кэВ).

Величины внесенной альфа-активности выбирали исходя из действующего норматива для питьевой воды (0,2 Бк/л), границы значения альфа-активности для принятия решения о проведении расширенного или

полного радионуклидного анализа (0,4 Бк/л) и начала диапазона измерения методики [5] (0,07 Бк/л). Максимальное значение минерализации – ПДК для питьевой воды, согласно [1], (1,0 г/л).

Результаты

Определение суммарной альфа- и бета-активности водных проб на радиометрах LB-770 и УМФ-2000 проводили согласно методике [5], на СКС «Кондор» – [6], на TriCarb-4810TR – [7].

Полученные результаты приведены в табл.1 и для более наглядного представления на рис.4–6. В таблице и на рисунках:

- * дистиллированная вода;
- ** водопроводная вода с минерализацией 300 мг/л;
- *** вода с минерализацией 1000 мг/л.

Рис.4. Значения суммарных показателей при внесенной активности ^{210}Pb – 0,1 Бк.

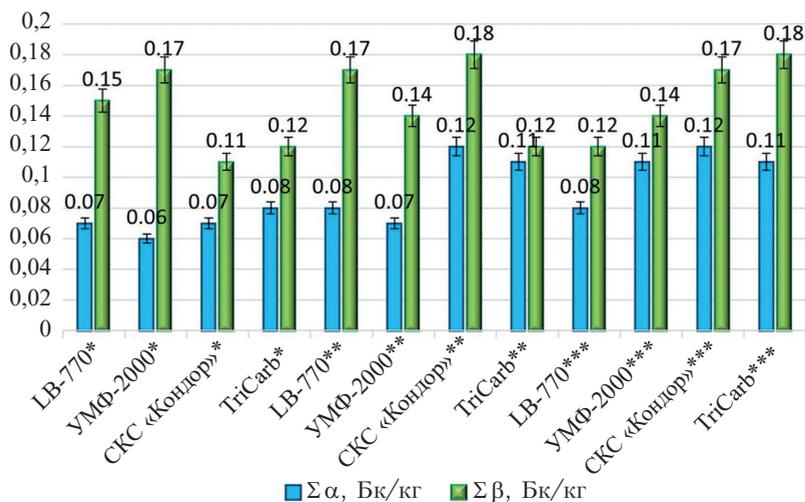


Табл.1. Значения суммарных показателей при различной внесенной активности Pb-210.

А, Бк	LB-770		УМФ-2000		СКС 07П-Б11		TriCarb-4810TR	
	Σα, Бк/кг	Σα, Бк/кг	Σα, Бк/кг	Σα, Бк/кг				
0,10±0,007*	0,07±0,04	0,15±0,08	0,06±0,03	0,17±0,09	0,07±0,02	0,11±0,03	0,08±0,02	0,12±0,04
0,2±0,014*	0,17±0,08	0,23±0,12	0,15±0,07	0,25±0,13	0,18±0,05	0,26±0,08	0,20±0,06	0,23±0,07
0,4±0,028*	0,34±0,17	0,38±0,19	0,31±0,16	0,36±0,18	0,35±0,11	0,33±0,10	0,39±0,12	0,47±0,14
0,10±0,007**	0,08±0,04	0,17±0,08	0,07±0,04	0,14±0,07	0,12±0,04	0,18±0,05	0,11±0,03	0,18±0,05
0,2±0,014**	0,17±0,09	0,19±0,10	0,18±0,09	0,19±0,10	0,19±0,06	0,26±0,08	0,21±0,06	0,28±0,08
0,4±0,028**	0,36±0,18	0,42±0,21	0,35±0,18	0,46±0,23	0,42±0,13	0,48±0,14	0,45±0,14	0,51±0,15
0,10±0,007***	0,08±0,04	0,12±0,06	0,11±0,06	0,14±0,07	0,12±0,04	0,17±0,05	0,11±0,03	0,18±0,05
0,2±0,014***	0,18±0,09	0,24±0,12	0,19±0,10	0,18±0,09	0,19±0,06	0,26±0,08	0,21±0,06	0,28±0,08
0,4±0,028***	0,38±0,19	0,49±0,25	0,35±0,18	0,48±0,24	0,44±0,13	0,50±0,15	0,47±0,14	0,48±0,14

В обычной практике также встречаются пробы, для определения суммарной альфа-активности которых необходимо применять метод соосаждения на неизотопных носителях. Это высокоминерализованные, часто окрашенные воды глубоких водоносных горизонтов, в частности, минеральные лечебные и лечебно-столовые воды различных регионов.

На рис. 7 и 8 представлены результаты определения суммарных показателей исследованных образцов лечебной и лечебно-столовой воды «Ессентуки» различных производителей, представленных в торговых сетях Московского региона [9]. В данном случае, учитывая величину минерализации данных образцов, для определения суммарной альфа-активности использовали исключительно метод соосаждения на неизотопных носителях [5].

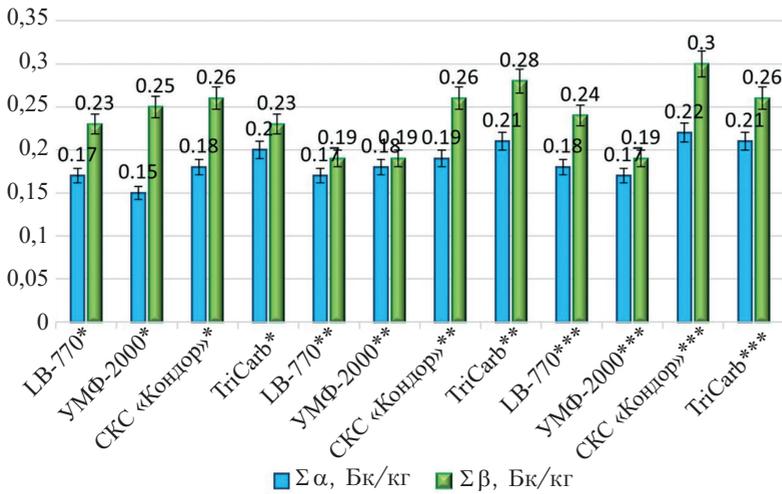


Рис.5. Значения суммарных показателей при внесенной активности ^{210}Pb – 0,2 Бк.

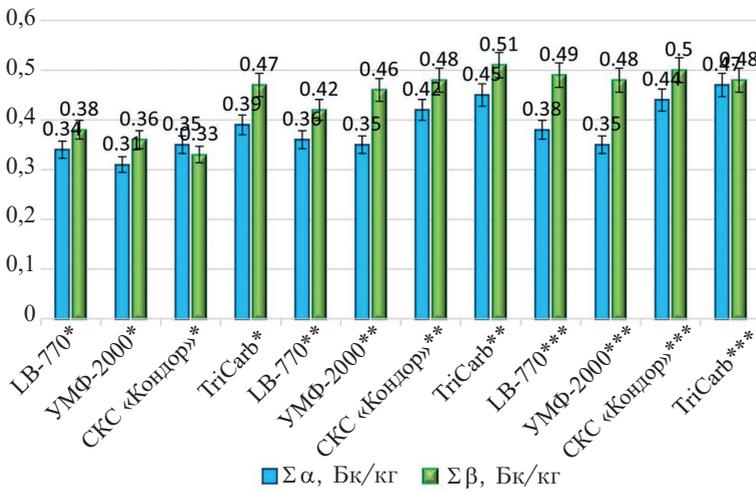


Рис.6. Значения суммарных показателей при внесенной активности ^{210}Pb – 0,4 Бк.

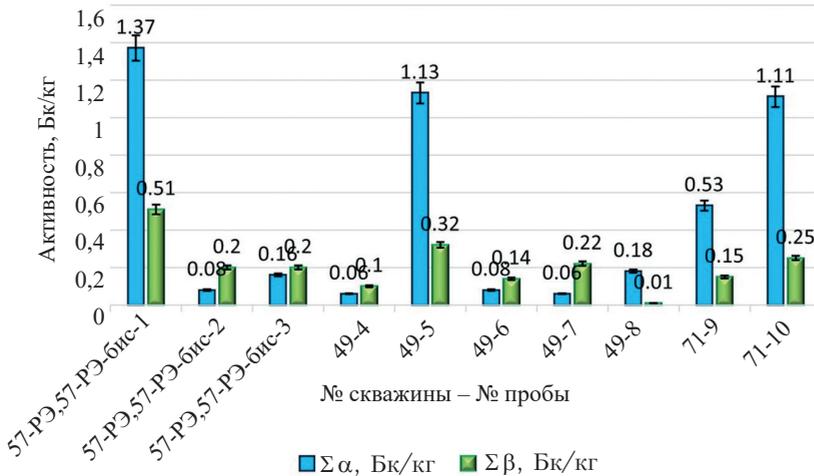


Рис.7. Суммарная объемная альфа-бета-активность исследованных образцов воды «Ессентуки-4».

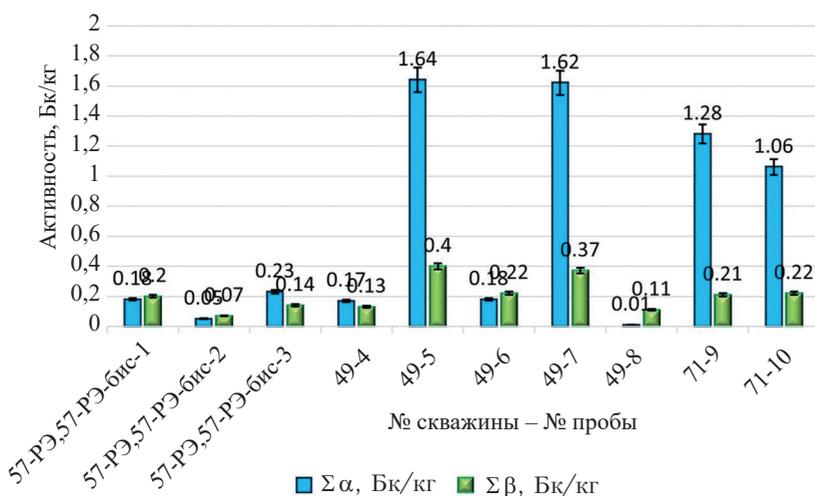


Рис.8. Суммарная объемная альфа-бета-активность исследованных образцов воды «Ессентуки-17».

Выводы

Полученные результаты показали удовлетворительное соответствие полученных разными методами и на разных приборах результатов аттестованным значениям активности в рамках допустимых неопределенностей при определении суммарных радиологических показателей.

Проведенная работа свидетельствует о возможности использования всего парка радиометрического оборудования для определения нормируемых величин, учитывая физико-химические характеристики исследуемых проб (минерализация, окраска, наличие взвесей и т. д.), включая ЖС метод.

Основными преимуществами последнего являются:

- простота пробоподготовки водных проб;
- высокая (100%) и, что еще важнее, независимая от радионуклидного состава эффективность регистрации как альфа-, так и бета-излучения с энергией выше 50 кэВ;
- возможность при определении суммарных показателей оценивать радионуклидный состав;

- возможность при необходимости определения полной суммарной бета-активности, включая низкоэнергетическую часть практически от 0 кэВ (например, ^3H , ^{55}Fe , ^{63}Ni и т. д.).

За последние два года в лаборатории ГИЦ ПВ ~75% проб были измерены на суммарные радиологические показатели именно методом ЖСС. Тем не менее, он не позволяет полностью исключить из аналитического цикла классический метод сухого остатка. Основное препятствие – высокая минерализация (более 1 г/л), а также наличие механических взвесей и окраски в пробе. Конечно, существуют подходы, позволяющие проводить подготовку проб для ЖС-измерений с перечисленными особенностями, но в данном случае будут утрачены преимущества метода. Одно дело – упаривание небольшого объема воды и смешивание со сцинтилляционным коктейлем, и совсем другое – многоступенчатое кислотное переосаждение, многократное растворение полученного осадка и, возможно, применение ионообменных смол.

Литература

1. Санитарные правила и нормы СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. М: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2021, 987 с.
2. Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009. Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523-09. М: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2009, 84 с.
3. Крутова В.З. Природные ресурсы Московской области и их состояние // Геологический вестник центральных районов России. 1999(9) № 4.
4. Кравчинский Ф.И. Минерализованные подземные воды в Московской области // Геологический вестник центральных районов России. 1999(9) № 4.
5. Методика измерений общей (суммарной) активности альфа- и бета-активности в пробах объектов окружающей среды и технологических сред (после их предварительной подготовки) с использованием низкофоновых альфа-бета-радиометров. Редакция 2. (ФР 1.40.2018.31581). М.: ФГБУ «ВИМС», 2021.
6. Методика выполнения измерений объемной суммарной альфа-бета-активности в водных пробах с использованием жидкостинтиляционного спектрометрического комплекса типа СКС (ФР 1.40.2018.31321). М.: ЗАО «ГИЦ ПВ». 2018.
7. Методика измерений суммарной удельной активности альфа, бета-излучающих радионуклидов и удельной активности радона-222 в водных пробах, отобранных из природных и технологических объектов, с использованием радиометра альфа- и бета-излучения спектрометрического TRI-CARB» (ФР 1.38.2022.44136). М.: ООО «ГИЦ ПВ». 2022.
8. Малиновский С.В., Каширин И.А. Жидкостинтиляционная спектрометрия. Современное состояние в России // АНРИ. 2024. № 2(117). С. 3-16.
9. Гончар Ю.Н., Гудыменко В.А., Гудыменко Н.О. Химические и радиологические исследования минеральных вод «Ессентуки № 4» и «Ессентуки № 17» // АНРИ. 2011. № 1(64). С. 65-70.

Comparative Characteristics of Methods for Determining Total Radiological Parameters in Water

Gonchar Yuriy, Gudymenko Natalya, Kashirin Igor, Gudymenko Vasilii, Malinovskiy Sergey
(Limited liability company «The main checkpoint testing centre of drinking water», Moscow, Russia)

Abstract. The importance of the determining the gross radiological parameters in the analysis of drinking water is substantiated. The methods for determining the total alpha and beta activities are described. A new method using liquid scintillation instruments for measurements has been proposed in addition to the classical method of dry residue radiometry. A comparison of the use of the methods on various devices is carried out:

- for the dry residue method on the UMF-2000 with a semiconductor silicon detector and LB-770 with gas-flow proportional counters;

- for the LC method on the SKS-07P-B11 (Condor) and TriCarb-4810TR spectrometers manufactured by Perkin Elmer. The model samples prepared from reference radionuclide solution of Pb-210 in equilibrium with daughter decay products were used. The studies were conducted for the water samples with the different degree of mineralization: distilled water, tap water with a mineralization of 300 mg/l and water with a mineralization of 1000 mg/l.

The advantages and disadvantages of the considered methods as well as the importance of their joint use are shown.

Keywords: *liquid scintillation spectrometry, scintillation cocktail, radionuclide analysis, counting sample, gross activity, alpha radiation, beta radiation.*

Ю.Н.Гончар (к.т.н., ген. директор), Н.О.Гудыменко (зав. лаб.), И.А.Каширин (к.х.н., ст. эксперт), В.А.Гудыменко (к.б.н., эксперт ЛРИ), С.В.Малиновский (к.ф.-м.н., ст. эксперт)

ООО «Главный контрольно-испытательный центр питьевой воды» (ООО «ГИЦ ПВ»), г. Москва

Контакты: voda@gicpv.ru, 79096915915@yandex.ru