

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД РЕГИСТРАЦИИ ^{90}Sr В ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ

Разработана новая методика по измерению содержания ^{90}Sr в образцах с высокой удельной активностью ^{90}Sr без радиохимического выделения. Проведены измерения содержания ^{90}Sr в топливных фрагментах различного типа. Измерена вероятность образования K_x -излучения при радиоактивном распаде с испусканием электронов ^{90}Sr и ^{90}Y . Проведено сравнение с радиохимическими измерениями.

Ключевые слова: топливосодержащие материалы, спектроскопия, стронций, автоионизация.

Введение

Радиоактивный ^{90}Sr распадается чистым β -переходом на основное состояние ^{90}Y , который также распадается чистым β -переходом на стабильный ^{90}Zr . Граничные энергии ($E_{\text{гр}}$) этих β -переходов 0,55 и 2,3 МэВ соответственно.

Исходя из этого, основные методы по измерению активности ^{90}Sr – это радиохимические методики выделения ^{90}Sr или ^{90}Y с дальнейшим измерением электронов на радиометрах. Погрешность таких измерений, как правило, не может быть меньше 30 %, так как на любых радиометрах интегрируется весь спектр электронов по энергии, а эффективность регистрации имеет нелинейную энергетическую зависимость. Кроме того, спектр электронов при радиоактивном распаде имеет непрерывное максвеллоподобное распределение по энергии от нуля до $E_{\text{гр}}$. Именно это и приводит к большим погрешностям при измерениях радиометрическими методами.

В последние годы разрабатываются методики, основанные на измерении спектров электронов ^{90}Sr – ^{90}Y без радиохимического выделения [1]. Однако и эти методы из-за сложности учета прохождения электронов через вещество имеют погрешность измерения 20 – 30 % даже для образцов, где обеспечивается высокая однородность пробы.

Все это довольно сильно сдерживает проведение исследования содержания ^{90}Sr , нарабатанного при работе АЭС. Процессы деструкции, диффузии различных радионуклидов в топливосодержащих материалах (ТСМ) протекают десятки лет. Это приводит к тому, что при изучении поведения ^{90}Sr в ТСМ необходимо проводить исследования в течение несколько лет. Естественно, ни о каком изучении влияния сезонных изменений на поведение ^{90}Sr в местах временного хранения отработанного ядерного топлива или в радиоактивных отходах не может быть и речи. А такие данные могут быть очень важными, в том числе и для понимания процессов, протекающих в объекте «Укрытие».

Для этих исследований предлагается воспользоваться таким редким явлением, как автоионизация атомов при β -распаде [2]. Этот процесс происходит по причине того, что в процессе β -распада заряд ядра меняется скачкообразно, а значит, точно так же меняется и кулоновское поле. Это приводит к «стряхиванию» электронов с различных атомных оболочек, в том числе и с K -оболочки. При этом на K -оболочке образуется «дырка», заполнение которой приводит к появлению характеристического K_x -излучения. Измерение этого K_x -излучения может позволить определять активность ^{90}Sr – ^{90}Y . Сам по себе этот процесс имеет вероятность 10^{-3} - 10^{-4} на акт распада, т.е. его можно использовать при изучении образцов с высокой удельной активностью ^{90}Sr . ТСМ именно с такой удельной активностью ^{90}Sr наблюдаются в условиях объекта «Укрытие», в местах временного хранения отработанного ядерного топлива и радиоактивных материалов. В данной работе для разработки новой методики по измерению активности ^{90}Sr проведены исследования вероятности образования характеристического излучения при распаде ^{90}Sr в характеристических спектрах ТСМ.

Методы и результаты исследований

Для реализации методики выполнены измерения выхода K_x -излучения стандартного калибровочного образца ^{90}Sr – ^{90}Y (с активностью 85500 Бк на 2013 г.) на полупроводниковом Ge-детекторе объемом 1 см^3 с тонким входным бериллиевым окном. На измеренном γ -спектре (рис. 1) надежно наблюдаются K_{α} - и K_{β} -группы образца ^{90}Y и ^{90}Zr с энергиями 15,0, 15,8, 16,8 и 17,7 кэВ соответственно. Для абсолютной калибровки использовался образцовый источник ^{241}Am , который имеет L_{α} - и L_{β} -группы с энергиями 13,9 и 17,7 кэВ. В результате было получено, что вероятность автоионизации K -оболочки ^{90}Sr и ^{90}Y на распад равна

© М. В. Желтоножская, 2014

$$P_K(^{90}\text{Y}) = 3,21(16) \cdot 10^{-4},$$

$$P_K(^{90}\text{Zr}) = 4,19(21) \cdot 10^{-4}.$$

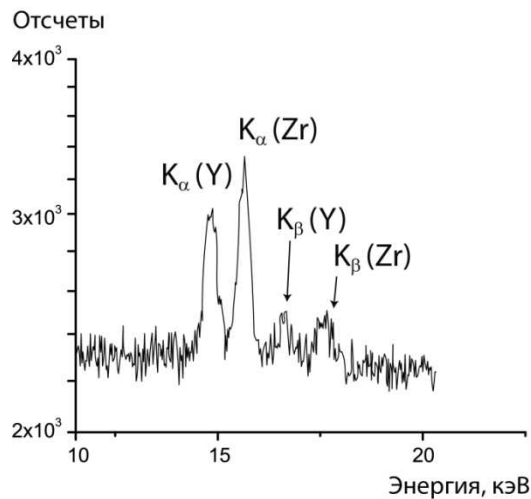


Рис. 1. Гамма-спектр стандартного калибровочного образца $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$, измеренного на полупроводниковом Ge-детекторе.

На этом же спектрометре были проведены измерения образцов топливных частиц разного происхождения:

частица из 4-го энергоблока ЧАЭС с высоким содержанием урана;

частица из 4-го энергоблока ЧАЭС, идентифицированная нами как фрагмент чернобылита;

фрагмент неповрежденного твэла из загрузки 4-го энергоблока ЧАЭС.

На рис. 2 - 4 приведены фрагменты спектров этих образцов в области энергий 10 - 60 кэВ. В области 10 - 123 кэВ находятся γ -переходы и K_x -, L_x -переходы всех изучаемых радионуклидов, входящих в состав образцов. Для уменьшения систематических ошибок из-за эффективности регистрации γ -квантов при наших исследованиях важно изучать γ -, K_x -, L_x -переходы именно в этой области энергий (см. ниже).

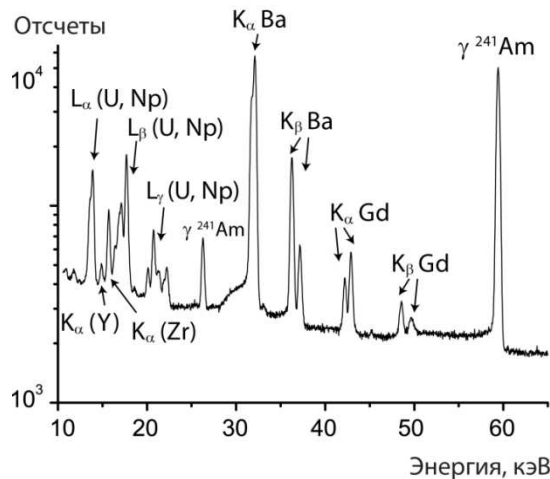


Рис. 2. Гамма-спектр фрагмента чернобылита, отобранного в середине 4-го энергоблока ЧАЭС, измеренного на полупроводниковом Ge-детекторе.

Как видно из полученных спектров (см. рис. 2 - 4), надежно выделяется K_α -группа ^{90}Y , причем ее интенсивность составляет несколько процентов от интенсивности L_α -группы ^{241}Am . Соотношение пик/фон также достаточно благоприятное и позволяет легко регистрировать K_α -группу ^{90}Y на комптоновском фоне от K_x -излучения бария, сопровождающего распад ^{137}Cs . Сложнее ситуация с K_α -группой ^{90}Zr . Цирконий присутствует в составе твэлов и поэтому после Чернобыльской аварии его находят во многих образованиях ТСМ в середине объекта «Укрытие». В тех частицах, где присутствует значительная примесь циркония, происходит образование «дырок» в К-оболочке циркония за счет процессов ионизации электронами из радиоактивного распада ^{90}Sr и ^{137}Cs , а также фотоионизации

ции за счет фотоэффекта от γ -переходов. При этом, как и в случае с автоионизацией при β^- -распаде ^{90}Y , образуется такое же K_x -излучение циркония. Разделить пики от этих излучений невозможно, поэтому K_x -излучение циркония данным методом при исследовании ТСМ из 4-го энергоблока ЧАЭС может использоваться только как подтверждающий фактор. Все основные измерения необходимо проводить через K_α -группу ^{90}Y .

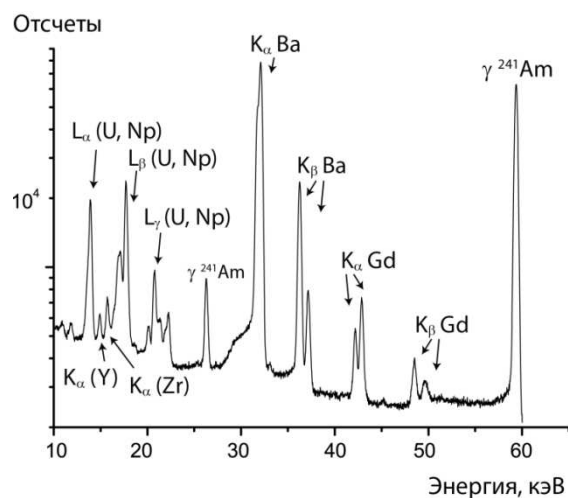


Рис. 3. Гамма-спектр фрагмента неповрежденного твэла, измеренного на полупроводниковом Ge-детекторе.

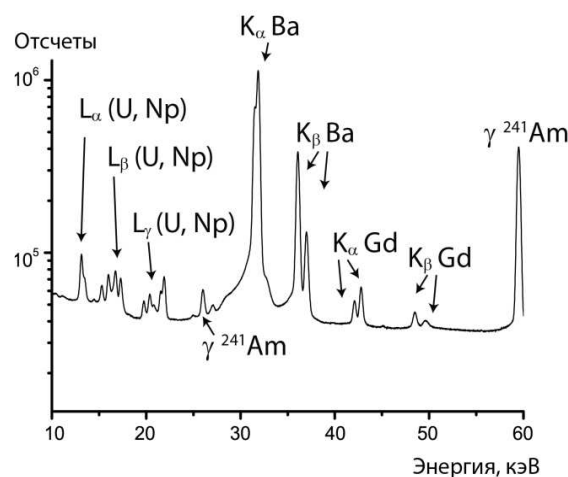


Рис. 4. Гамма-спектр фрагмента урановой частицы, измеренного на полупроводниковом Ge-детекторе.

В таблице приведены полученные результаты по содержанию ^{90}Sr для различных частиц. Там же приведены для сравнения данные об активности ^{137}Cs и ^{241}Am .

Изотоп	Активность, Бк·10 ³		
	Фрагмент твэла	Фрагмент чернобылита	Фрагмент урановой частицы
^{90}Sr	50,7	15,8	42
^{137}Cs	16,5	5,0	173
^{241}Am	1,48	0,48	1,29

Для верификации полученных результатов были проведены и радиохимические исследования содержания ^{90}Sr в изучавшихся образцах частиц.

Был получен коэффициент

$$K = \frac{A(\text{Sr}(K_x)) \cdot A(\text{Cs}^*)}{A(\text{Sr}^*) \cdot A(\text{Cs}(K_x))}, \quad (1)$$

где $A(\text{Sr}^*)$ – активность стронция, полученная радиохимическим методом, а $A(\text{Cs}^*)$ – активность цезия в образце, из которого стронций выделили радиохимическим методом.

При этом коэффициент K составил: для фрагмента твэла – 0,95; фрагмента чернобылита – 1,1; фрагмента урановой частицы – 1,2.

В частности, при радиохимическом выделении ^{90}Sr из фрагмента твэла активность его составила $5,25 \cdot 10^3$ Бк, а при наших измерениях этого же фрагмента твэла – $5,07(9) \cdot 10^3$ Бк. Как обсуждалось выше, погрешность при радиохимических исследованиях составляет около 30 %. Как видно, в пределах этих 30 % наблюдается хорошее согласие полученных данных.

Статистическая погрешность наших измерений составила не более 2-3 %. Учет методической погрешности проводился с использованием специального программного обеспечения.

Основным источником ошибок при измерениях в низкой области является погрешность в калибровке спектрометра по абсолютной эффективности регистрации γ -лучей. Калибровка детектора по эффективности регистрации $\epsilon(E)$ проводится по формуле [3]

$$\ln \epsilon(E) = \sum_{j=0}^m a_j (\ln E)^j, \quad (2)$$

где E – энергия, кэВ.

Для вычисления параметров калибровки можно использовать несколько изотопов, даже если их массовое соотношение в калибровочном образце неизвестно. При измерениях использовались такие стандартные источники, как ^{241}Am и ^{137}Cs , чтобы можно было связать полученные результаты с выходами этих радионуклидов. При этом минимизируется функция

$$S(a, b) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{n_i} w_{ik} (f(E_{ik}) - b_i \varphi_{ik})^2, \quad (3)$$

где N – число изотопов; n_i – число линий i -го изотопа; b_i – весовой коэффициент i -го изотопа; E_{ik} – энергия k -й линии i -го изотопа; f – одна из функций калибровки; φ_{ik} – логарифм отношения измеренной и табличной интенсивностей k -й линии i -го изотопа; коэффициенты w_{ik} обратно пропорциональны сумме квадратов относительных погрешностей измеренной и табличной интенсивностей линии. Весовой коэффициент первого изотопа b_1 полагается равным единице.

Дифференцируя по a , b и приравнявая производные 0, получаем систему линейных уравнений

$$M \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = Y, \quad (4)$$

из которой определяются параметры калибровки a_j и относительные активности изотопов b_i . Зная абсолютную активность одного из изотопов, можно получить абсолютную кривую калибровки.

Здесь особо стоит упомянуть об одном важном моменте. Определение ^{90}Sr предлагается проводить, сравнивая интенсивность K_α ^{90}Y и L_α ^{241}Am , а абсолютная активность определяется сравнением с активностью ^{241}Am , которую можно получить по выходу γ 59 кэВ. Таким образом, нас интересует отношение эффективности регистрации $\eta = \epsilon_k/\epsilon_l$ для двух различных и близких по величине энергий E_k и E_l . Погрешность этого отношения существенно ниже погрешностей отдельно взятых коэффициентов эффективности. При использовании для калибровки по эффективности функции относительная погрешность $\delta\eta$ будет равна абсолютной погрешности $\Delta(\ln \eta)$:

$$\Delta \ln \frac{\epsilon_k}{\epsilon_l} = \sqrt{S_0 \cdot \sum_{i,j=0}^m M_{ij}^{-1} \cdot [(\ln E_k)^i - (\ln E_l)^i] \cdot [(\ln E_k)^j - (\ln E_l)^j]}, \quad (5)$$

где S_0 – минимизированное значение; M_{ij}^{-1} – элементы матрицы, обратной матрице M , определяющие вариации и ковариации параметров калибровки a . Легко видеть, что погрешность отношения η будет тем меньше, чем ближе друг к другу находятся энергии E_k и E_l . Эта погрешность также существенно уменьшается из-за взаимной корреляции параметров калибровки a . Учитывая, что погрешность измерений выхода L_α - и L_β -групп ^{241}Am составляет около 1 % [3] и кривая эффективности в этой области имеет сглаженную форму, это позволяет проводить интерполяцию коэффициентов эффективности для наших переходов с точностью $\leq 0,5$ %. Фактически мы можем исключить вклад методических ошибок и использовать статистические погрешности.

Таким образом, измерив абсолютную активность ^{241}Am по γ -линии 59 кэВ (в этом случае значительно минимизируется погрешность от неоднородности образцов и их различной плотности) активность ^{90}Sr определяется по формуле

$$A(^{90}\text{Sr}) = 404 \cdot A(^{241}\text{Am}) \frac{I(K_{\alpha}^{90}\text{Y})}{I(L_{\alpha}^{241}\text{Am})}. \quad (6)$$

Погрешность в данном случае представляет собой сумму погрешностей в определении активностей ^{241}Am (3-4 %) и погрешности в определении отношения выходов характеристического излучения иттрия и америция (как обсуждалось выше, $\leq 0,5$ %). Таким образом, в этих измерениях достаточно легко достигается погрешность измерений 4-5 %. На наш взгляд, это открывает новые возможности при изучении поведения ^{90}Sr внутри 4-го энергоблока ЧАЭС.

При проведении исследований, где активность ^{241}Am не является доминирующей, измерения проводятся путем сравнения выходов L_{α} -групп ^{90}Y и ^{90}Zr с выходом K_{α} Ва по формулам

$$A(^{90}\text{Sr}) = 190 \cdot A(^{137}\text{Cs}) \frac{I(K_{\alpha}^{90}\text{Y})}{I(L_{\alpha}^{137}\text{Ba})}. \quad (7)$$

$$A(^{90}\text{Sr}) = 146 \cdot A(^{137}\text{Cs}) \frac{I(K_{\alpha}^{90}\text{Zr})}{I(L_{\alpha}^{137}\text{Ba})}. \quad (8)$$

Используя выражение (5) для энергии 15 кэВ (L_{α} -групп ^{90}Y и ^{90}Zr) и 33 кэВ (L_{α} Ва), можно получить, что ошибки в погрешностях для эффективности регистрации этих энергий не более 1,5 %, т.е. фактически их можно не учитывать. Погрешность при измерениях ^{90}Sr этим методом будет состоять из статистической погрешности и ошибки в данных о вероятности автоионизации (5 %).

Отметим также, что этот метод позволяет значительно уменьшить стоимость таких исследований (в два-три раза) по сравнению с радиохимическими исследованиями. Чувствительность этого метода составляет 10^3 Бк/образец.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bondarkov M.D.* Non radiochemical technique for ^{90}Sr measurement / M. D. Bondarkov, A. M. Maximenko, V. A. Zheltonozhsky // The Radioecology-Ecotoxicology of Continental and Estuarine Environments, ECORAD 2001: intern. cong., 3 – 7 sept. 2001: proc. cong. – Aix-en-Provence, France, 2002. – Radioprotection-colloques. – Vol. 37, C1. – P. 927 – 931.
2. *Желтоножский В.А., Стрільчук Н.В.* Изучение зависимости вероятности возбуждения атома при β -распаде от энергии β -электронов // Изв. РАН. – Сер. физ. – 2002. – Т. 66, № 10. – С. 1450 – 1453.
3. *Хоменков В. П.* Дослідження атомно-ядерних ефектів в процесі внутрішньої конверсії γ -променів // Автореферат канд. дисертації. – К., 2003. – 19 с.

М. В. Желтоножська

Інститут ядерних досліджень НАН України, просп. Науки, 47, Київ, 03680, Україна

СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ МЕТОД РЕЄСТРАЦІЇ ^{90}Sr В ПАЛИВОВМІСНИХ МАТЕРІАЛАХ

Розроблено новий метод вимірювання активності ^{90}Sr в зразках з високою питомою активністю без радіохімічного виділення. Проведено вимірювання вмісту ^{90}Sr в паливних фрагментах різного типу. Отримано вірогідність виникнення K_{α} -випромінювання при радіоактивному розпаді з випусканням електронів ^{90}Sr і ^{90}Y . Проведено порівняння з радіохімічними дослідженнями.

Ключові слова: паливовмісні матеріали, спектроскопія, стронцій, автоіонізація.

M. V. Zheltonozhskaya

Institute for Nuclear Research National Academy of Sciences of Ukraine, Prospekt Nauky, 47, Kyiv, 03680, Ukraine

SPECTROSCOPIC TECHNIQUE OF REGISTRATION OF ^{90}Sr IN FUEL CONTAINING MATERIALS

The new technique is developed to measure ^{90}Sr in samples with a high specific activity and based on using characteristic K_{α} -radiation. The probability of K_{α} -radiation during the radioactive decay with the emission of electrons of ^{90}Sr and ^{90}Y was measured. The method for determination of ^{90}Sr in the fuel-containing materials was proposed from

the data on the probability of ionization of atoms in β -decay. Measurements of ^{90}Sr were executed in fuel fragments of various types. Obtained results was compared and verified with the radiochemical research of these samples. The proposed method allows to execute the measurement of ^{90}Sr with an accuracy of 3-5 % in the samples with high specific activity. These results open up new possibilities in the study of radioactive materials produced as a result of nuclear fission.

Keywords: fuel-containing materials, spectroscopy, strontium, autoionization.

REFERENCES

1. *Bondarkov M.D.* Non radiochemical technique for ^{90}Sr measurement / M. D. Bondarkov, A. M. Maximenko, V. A. Zheltonozhsky // The Radioecology-Ecotoxicology of Continental and Estuarine Environments, ECORAD 2001: intern. cong., 3 – 7 sept. 2001: proc. cong. – Aix-en-Provence, France, 2002. – Radioprotection-colloques. – Vol. 37, C1. – P. 927 – 931.
2. *Zheltonozhsky V. A., Strilchuk N. V.* Study of the probability of atom excitation in β -decay of β -electrons // Izvestiya RAN. – Seriya phys. – 2002. – Vol. 66, No. 10. – P. 1450 – 1453. (Rus)
3. *Хоменков В. П.* Research of atomic-nuclear effects in the internal conversion of γ -rays // Abstract dissertation. – Kyiv, 2003. – 19 p. (Ukr)

Надійшла 04.06.2014
Received 04.06.2014