

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД РЕГИСТРАЦИИ  $^{90}\text{Sr}$  В ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ**

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

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

**Введение**

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

Исходя из этого, основные методы по измерению активности  $^{90}\text{Sr}$  – это радиохимические методики выделения  $^{90}\text{Sr}$  или  $^{90}\text{Y}$  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  $^{90}\text{Sr}$  –  $^{90}\text{Y}$  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  $^{90}\text{Sr}$ , нарабатанного при работе АЭС. Процессы деструкции, диффузии различных радионуклидов в топливосодержащих материалах (ТСМ) протекают десятки лет. Это приводит к тому, что при изучении поведения  $^{90}\text{Sr}$  в ТСМ необходимо проводить исследования в течение несколько лет. Естественно, ни о каком изучении влияния сезонных изменений на поведение  $^{90}\text{Sr}$  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  $\beta$ -распаде [2]. Этот процесс происходит по причине того, что в процессе  $\beta$ -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  $^{90}\text{Sr}$  –  $^{90}\text{Y}$ . 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  $^{90}\text{Sr}$ . ТСМ именно с такой удельной активностью  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{90}\text{Sr}$  проведены исследования вероятности образования характеристического излучения при распаде  $^{90}\text{Sr}$  в характеристических спектрах ТСМ.

**Методы и результаты исследований**

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

© М. В. Желтоножская, 2014

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

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

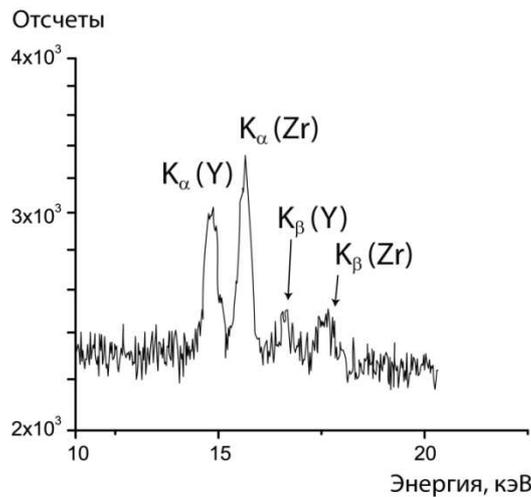


Рис. 1. Гамма-спектр стандартного калибровочного образца  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ , измеренного на полупроводниковом Ge-детекторе.

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  $\gamma$ -переходы и  $K_x$ -,  $L_x$ -переходы всех изучаемых радионуклидов, входящих в состав образцов. Для уменьшения систематических ошибок из-за эффективности регистрации  $\gamma$ -квантов при наших исследованиях важно изучать  $\gamma$ -,  $K_x$ -,  $L_x$ -переходы именно в этой области энергий (см. ниже).

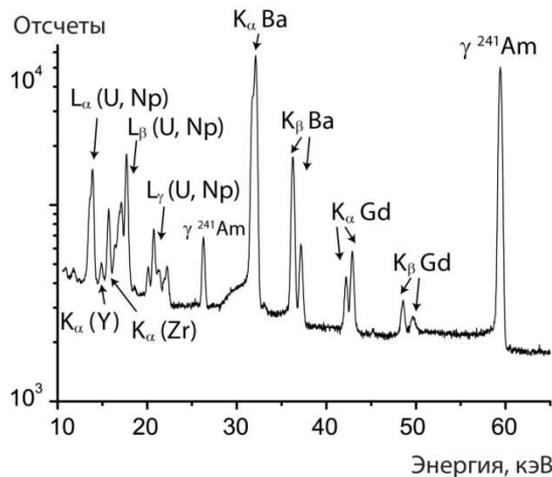


Рис. 2. Гамма-спектр фрагмента чернобылита, отобранного в середине 4-го энергоблока ЧАЭС, измеренного на полупроводниковом Ge-детекторе.

Как видно из полученных спектров (см. рис. 2 - 4), надежно выделяется  $K_\alpha$ -группа  $^{90}\text{Y}$ , причем ее интенсивность составляет несколько процентов от интенсивности  $L_\alpha$ -группы  $^{241}\text{Am}$ . Соотношение пик/фон также достаточно благоприятное и позволяет легко регистрировать  $K_\alpha$ -группу  $^{90}\text{Y}$  на комптоновском фоне от  $K_x$ -излучения бария, сопровождающего распад  $^{137}\text{Cs}$ . Сложнее ситуация с  $K_\alpha$ -группой  $^{90}\text{Zr}$ . 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  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , а также фотоионизации

ции за счет фотоэффекта от  $\gamma$ -переходов. При этом, как и в случае с автоионизацией при  $\beta^-$ -распаде  $^{90}\text{Y}$ , 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  $K_\alpha$ -группу  $^{90}\text{Y}$ .

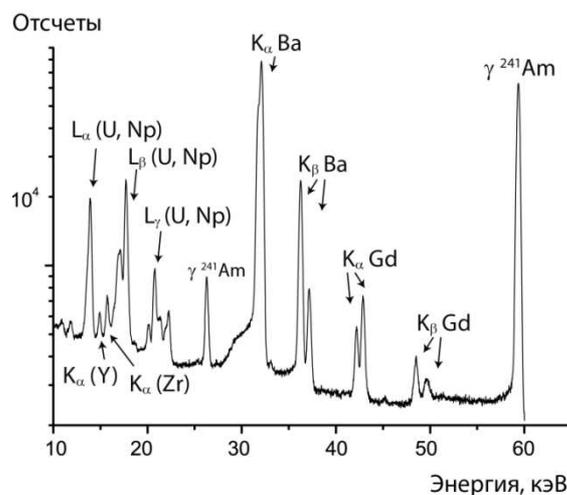


Рис. 3. Гамма-спектр фрагмента неповрежденного твэла, измеренного на полупроводниковом Ge-детекторе.

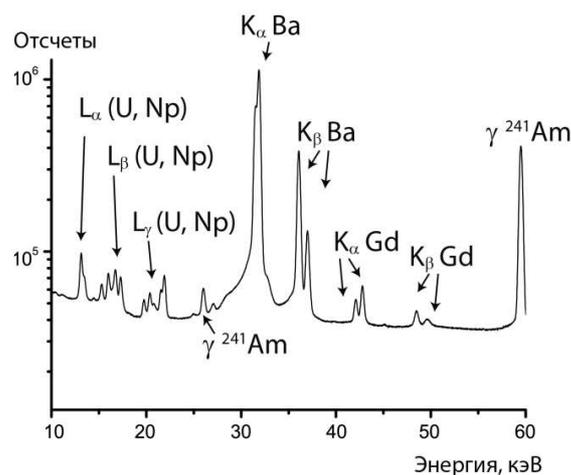


Рис. 4. Гамма-спектр фрагмента урановой частицы, измеренного на полупроводниковом Ge-детекторе.

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

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

Для верификации полученных результатов были проведены и радиохимические исследования содержания  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{90}\text{Sr}$  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  $\gamma$ -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  $^{241}\text{Am}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , 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;  $\varphi_{ik}$  – 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  $^{90}\text{Sr}$  предлагается проводить, сравнивая интенсивность  $K_\alpha$   $^{90}\text{Y}$  и  $L_\alpha$   $^{241}\text{Am}$ , а абсолютная активность определяется сравнением с активностью  $^{241}\text{Am}$ , которую можно получить по выходу  $\gamma$  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  $\eta$  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  $L_\alpha$ - и  $L_\beta$ -групп  $^{241}\text{Am}$  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  $^{241}\text{Am}$  по  $\gamma$ -линии 59 кэВ (в этом случае значительно минимизируется погрешность от неоднородности образцов и их различной плотности) активность  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{241}\text{Am}$  (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  $^{90}\text{Sr}$  внутри 4-го энергоблока ЧАЭС.

При проведении исследований, где активность  $^{241}\text{Am}$  не является доминирующей, измерения проводятся путем сравнения выходов  $L_{\alpha}$ -групп  $^{90}\text{Y}$  и  $^{90}\text{Zr}$  с выходом  $K_{\alpha}$  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 ( $L_{\alpha}$ -групп  $^{90}\text{Y}$  и  $^{90}\text{Zr}$ ) и 33 кэВ ( $L_{\alpha}$  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  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{90}\text{Sr}$  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  $\beta$ -распаде от энергии  $\beta$ -электронов // *Изв. РАН. – Сер. физ. – 2002. – Т. 66, № 10. – С. 1450 – 1453.*
3. *Хоменков В. П.* Дослідження атомно-ядерних ефектів в процесі внутрішньої конверсії  $\gamma$ -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 $^{90}\text{Sr}$ В ПАЛИВОВІСНИХ МАТЕРІАЛАХ

Розроблено новий метод вимірювання активності  $^{90}\text{Sr}$  в зразках з високою питомою активністю без радіохімічного виділення. Проведено вимірювання вмісту  $^{90}\text{Sr}$  в паливних фрагментах різного типу. Отримано вірогідність виникнення  $K_{\alpha}$ -випромінювання при радіоактивному розпаді з випусканням електронів  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{90}\text{Y}$ . 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 $^{90}\text{Sr}$ IN FUEL CONTAINING MATERIALS

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

the data on the probability of ionization of atoms in  $\beta$ -decay. Measurements of  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{90}\text{Sr}$  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., Stirlchuk N. V.* Study of the probability of atom excitation in  $\beta$ -decay of  $\beta$ -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  $\gamma$ -rays // Abstract dissertation. – Kyiv, 2003. – 19 p. (Ukr)

Надійшла 04.06.2014  
Received 04.06.2014