

Спектрометрия ^{90}Sr в топливосодержащих материалах

Разработана новая методика по измерению активности ^{90}Sr в топливосодержащих материалах без радиохимического исследования. Проведены измерения активности ^{90}Sr в топливных частицах различного типа. Измерена вероятность образования K_x -излучения при радиоактивном распаде с испусканием электронов ^{90}Sr и ^{90}Y . Выполнено сравнение с радиохимическими исследованиями.

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

М. В. Желтоножская

Спектрометрія ^{90}Sr в паливовмісних матеріалах

Розроблено новий метод вимірювання активності ^{90}Sr в паливовмісних матеріалах без радіохімічного дослідження. Проведено вимірювання активності ^{90}Sr в паливних частинках різного типу. Визначено ймовірність виникнення K_x -випромінювання в процесі радіоактивного розпаду з випусканням електронів ^{90}Sr та ^{90}Y . Виконано порівняння з радіохімічними дослідженнями.

Ключові слова: паливовмісні матеріали, спектроскопія, стронцій, автоіонізація

© М. В. Желтоножская, 2014

Изотоп ^{90}Sr является одним из наиболее значимых среди всех радионуклидов, выброшенных из разрушенного реактора Чернобыльской АЭС и сохранившихся в окружающей среде к настоящему времени. Для оценки его содержания в жидких, газообразных и твердых средах существует множество стандартных и давно внедренных в практику методических подходов. С этой целью применяют различные методы радиохимического выделения радионуклида с последующим измерением на бета-радиометрах, реже — прямые методы радиометрии, когда оценку осуществляют косвенно по дочернему ^{90}Y при отсекании с помощью фильтров бета-частиц ^{90}Sr , ^{137}Cs и ^{40}K , имеющих меньшую энергию [1]. Погрешность таких измерений 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 граничного значения ($E_{\text{гр}}$), что и приводит к большим погрешностям при измерениях радиометрическими методами. Минимальная погрешность в 30 % при радиометрических измерениях из-за интеграции всего спектра электронов по энергии и непрерывного распределения по энергии довольно сильно сдерживает проведение исследования содержания ^{90}Sr , нарабатанного при эксплуатации АЭС. Процессы деструкции, диффузии топливосодержащих материалов (ТСМ) протекают десятками лет, поэтому, с учетом погрешности единичных измерений больше 30 %, для изучения поведения ^{90}Sr в ТСМ необходимо проводить измерения несколько лет. Естественно, ни о каком изучении влияния сезонных изменений на поведение ^{90}Sr в местах временного хранения отработанного ядерного топлива в ТСМ или в радиоактивных отходах не приходится говорить. А такие данные могут быть очень важными, в том числе для понимания процессов, протекающих в 4-м энергоблоке ЧАЭС.

В работе предлагается определять активность ^{90}Sr по характеристическому излучению. Как известно, 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.

Для подобных исследований было использовано такое редкое явление, как автоионизация атомов при β^- -распаде [2], происходящая 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, и образованию на ней «дырки», в результате заполнения которой появляется характеристическое K_x -излучение. Измеряя вероятность K_x -излучения, можно определять активности $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y}$. Сам по себе этот процесс имеет вероятность $10^{-3} \dots 10^{-4}$ на акт распада, т. е. его можно использовать при изучении образцов с высокой удельной активностью ^{90}Sr . Образования именно с такой удельной активностью ^{90}Sr наблюдаются в условиях 4-го энергоблока ЧАЭС или в местах временного хранения отработанного ядерного топлива или радиоактивных материалов. Поэтому в данной работе для разработки новой методики по измерению активности ^{90}Sr проведены исследования вероятности образования характеристического излучения при распаде ^{90}Sr и характеристических спектров ТСМ.

В работе выполнены измерения выхода K_x -излучения стандартного калибровочного образца $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y}$ на полупроводниковом Ge-детекторе объемом 1 см³ 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 получена вероятность автоионизации К-оболочки ^{90}Sr и ^{90}Y на распад: $P_K(^{90}\text{Y})=3,21(16)\cdot 10^{-4}$, $P_K(^{90}\text{Zr})=4,19(21)\cdot 10^{-4}$.

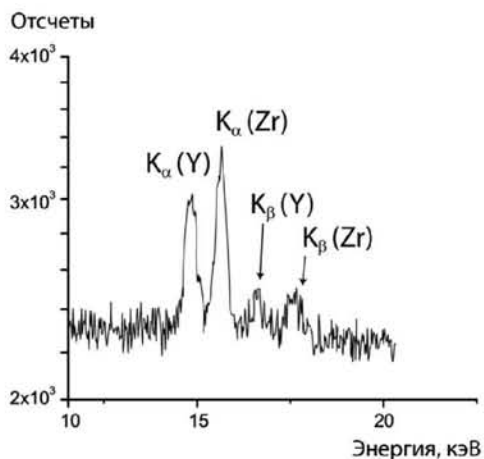


Рис. 1. γ -спектр стандартного калибровочного образца $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y}$, измеренного на полупроводниковом Ge-детекторе

На спектрометре (полупроводниковом Ge-детекторе) были проведены измерения образцов топливных частиц разного происхождения: частицы из 4-го энергоблока ЧАЭС с высоким содержанием урана; частицы из 4-го энергоблока ЧАЭС, идентифицированной как фрагмент чернобылита; фрагмента неповрежденного твэла из загрузки 4-го энергоблока ЧАЭС. На рис. 2–4 приведены фрагменты спектров измеренных образцов в области энергий 10–60 кэВ. В указанной области находятся γ -переходы характеристического излучения всех основных радионуклидов, входящих в состав изучаемого образца. Изучение γ -переходов именно в этой области энергий важно для уменьшения систематических ошибок при исследованиях.

Как видно из полученных спектров, во всех образцах надежно выделяется K_{α} -группа ^{90}Y , причем ее интенсивность составляет несколько процентов 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_{α} -излучения бария, сопровождающего распад ^{137}Cs через конверсионный переход γ -перехода с энергией 661 кэВ.

Сложнее ситуация с K_{α} -группа ^{90}Zr . Цирконий является одним из основных конструкционных материалов внутри 4-го энергоблока ЧАЭС, поэтому после аварии его находят в составе многих образований ТСМ внутри объекта «Укрытие». В тех частицах, где присутствует значительная примесь циркония, происходит образование «дырок» в К-оболочке Zr за счет процессов ионизации электронами из радиоактивного распада тех же ^{90}Sr и ^{137}Cs , а также фотоионизация за счет фотоэффекта от γ -переходов. Как и в случае с автоионизацией при β -распаде ^{90}Y , образуется такое же K_{α} -излучение Zr. Разделить пики от этих излучений (излучение от автоионизации ^{90}Zr из конструкционных

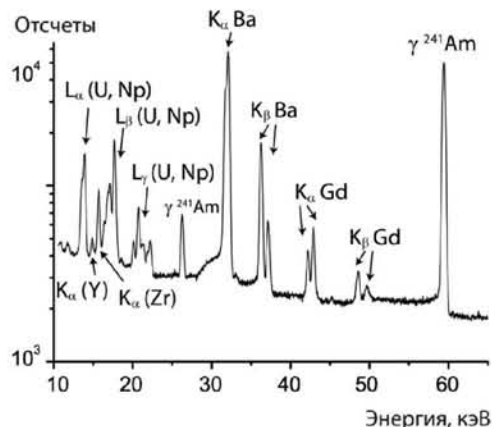


Рис. 2. γ -спектр фрагмента чернобылита, отобранного внутри 4-го энергоблока ЧАЭС, измеренного на полупроводниковом Ge-детекторе

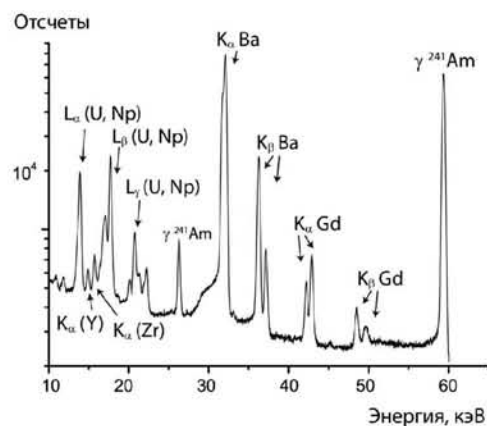


Рис. 3. γ -спектр фрагмента неповрежденного твэла, измеренного на полупроводниковом Ge-детекторе

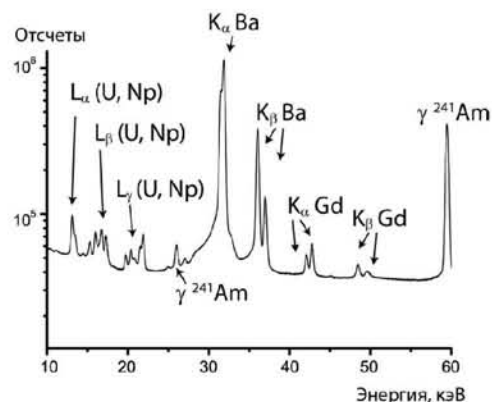


Рис. 4. γ -спектр фрагмента урановой частицы, измеренного на полупроводниковом Ge-детекторе

материалов и излучение от β -распада ^{90}Y) невозможно, поэтому K_{α} -излучение Zr данным методом при исследовании ТСМ из 4-го энергоблока ЧАЭС может использоваться только как фактор, косвенно подтверждающий наличие ^{90}Sr . Все основные измерения необходимо проводить через K_{α} -группу ^{90}Y .

В табл. 1 приведена активность ^{90}Sr для различных частиц и, для сравнения, — данные об активности ^{137}Cs и ^{241}Am .

Таблица 1. Активность ^{90}Sr , ^{137}Cs и ^{241}Am для изученных топливных фрагментов

Изотоп	Активность, Бк $\times 10^3$, фрагмента		
	твэла	чернобылита	урановой частицы
^{90}Sr	5,07	15,8	42
^{137}Cs	16,5	5,0	173
^{241}Am	1,48	0,48	1,29

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

Коэффициент корреляции

$$K = \frac{A(^{90}\text{Sr}(K_x)) \cdot A(^{137}\text{Cs}^*)}{A(^{90}\text{Sr}^*) \cdot A(^{137}\text{Cs}(K_x))}, \quad (1)$$

где $A(^{90}\text{Sr}^*)$ — активность стронция, полученная радиохимическим методом; $A(^{137}\text{Cs}^*)$ — активность цезия в образце, из которого стронций выделили радиохимическим методом.

Для фрагментов твэла коэффициент корреляции оказался равным 0,95, для чернобылита — 1,1, для урановой частицы — 1,2.

В частности, при радиохимическом выделении ^{90}Sr из фрагмента твэла его активность составила $5,25 \times 10^3$ Бк, а при измерениях этого же фрагмента твэла — $5,07(9) \times 10^3$ Бк. В пределах погрешности при радиохимических исследованиях около 30 % наблюдается хорошее согласие полученных данных.

Статистическая погрешность измерений составила не более 2–3 % в зависимости от активности образцов. Методическая погрешность учитывалась с помощью специального программного обеспечения.

Основным источником ошибок при измерениях в низкой области энергий γ -квантов 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 энергия E задается в килоэлектрон-вольтах.

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

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

где a — параметр калибровки; b — относительная активность изотопа; 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 нулю, 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 стоит упомянуть об одном важном моменте. Определять активность ^{90}Sr предлагается путем сравнения интенсивности выходов K_α ^{90}Y и L_α ^{241}Am , а абсолютную активность — сравнением с активностью ^{241}Am , которую можно получить по выходу γ -линии 59 кэВ. Таким образом, нас интересует отношение эффективности регистрации излучения квантов $\eta = \epsilon_k/\epsilon_l$ для двух различных, 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 .

Погрешность отношения η будет тем меньше, чем ближе друг к другу находятся энергии E_k и E_l , причем она 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, можно интерполировать коэффициенты эффективности для измеряемых переходов с точностью до 0,5 %, фактически 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

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

Как видно, в данных измерениях достаточно легко достигается погрешность измерений 4–5 %, что, на взгляд автора, открывает новые возможности в изучении поведения ^{90}Sr внутри 4-го энергоблока ЧАЭС.

В исследованиях, для которых активность ^{241}Am не является доминирующей, измерения осуществляются путем сравнения выходов L_{α} -групп ^{90}Y и ^{90}Zr с выходом K_{α} Ba по формулам

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

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

Используя выражение (5) для энергии 15 кэВ (L_{α} -групп ^{90}Y и ^{90}Zr) и 33 кэВ (L_{α} Ba), получим, что ошибки в погрешностях эффективности регистрации для этих энергий составляют не более 1,5 %, т. е. погрешность при измерениях ^{90}Sr предложенным методом будет состоять из статистической погрешности и ошибки в данных о вероятности автоионизации (5 %).

Отметим также, что описанный в статье метод позволяет уменьшить стоимость спектрометрических исследований активности ^{90}Sr в 2–3 раза по сравнению с радиохимическими исследованиями.

Выводы

Предложена новая методика измерения активности ^{90}Sr по характеристическому излучению в пробах с высоким удельным содержанием стронция без радиохимических исследований. Для реализации методики проведены измерения автоионизации ^{90}Y и ^{90}Zr при распаде ^{90}Sr . Автоионизация ^{90}Y и ^{90}Zr измерена в топливных частицах различного типа и получена вероятность образования K_{α} -излучения при радиоактивном распаде с испусканием электронов ^{90}Sr и ^{90}Y . Спектрометрические измерения и сравнение полученных данных с радиохимическими исследованиями показали, что погрешность этого метода составляет 4–5 %.

Список использованной 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. / Institut de radioprotection et de surete nucleaire. — Aix-en-Provence, France, 2002. — Radioprotection-colloques. — Vol. 37, C1. — P. 927–931.
2. Желтоножский В. А. Изучение зависимости вероятности возбуждения атома при β -распаде от энергии β -электронов / В. А. Желтоножский, Н. В. Стрильчук // 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 : автореф. канд. дис. / В. П. Хоменков. — К., 2003. — 19 с.

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. / Institut de radioprotection et de surete nucleaire. — 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 / V. A. Zheltonozhsky, N. V. Strilchuk // Izv. RAN. — Ser. phys. — 2002. — V. 66, # 10. — P. 1450–1453. (Rus)
3. Khomenkov V. P. Research of atomic-nuclear effects in the internal conversion of γ -rays : Abstract dissertation / V. P. Khomenkov. — K., 2003. — 19 p. (Ukr)

Получено 06.06.2014.