

УДК 543.45+621.039.574.5

О.М. Поп

Інститут електронної фізики НАН України, 88017, м. Ужгород, вул. Університетська, 21
e-mail: oksana_pop@i.ua

ЧАСОВА ЗАЛЕЖНІСТЬ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙ АНАЛІТИЧНИХ ЛІНІЙ РАДІОАКТИВНИХ НУКЛІДІВ РЯДІВ ^{232}Th , ^{235}U ТА ^{238}U

Розглядаються інтерференції, які виникають при гамма-спектрометричному аналізі радіонуклідів (РАН) у зразках навколишнього середовища. Наведені для прикладу два різні випадки (різне співвідношення ^{238}U до ^{235}U). Визначення вкладу кожної лінії у суму піку ґрунтуються на системі та розв'язках рівнянь Батемана-Рубінсона. Представлений модельний розрахунок дає кількісну характеристику інтерференцій.

Ключові слова: радіонукліди, інтерференції, аналітичний пік, ряди Урану, Торія.

Вступ

Відомо багато радіоактивних ізотопів Землі: природні РАН і продукти їхнього розпаду, космогенні РАН і РАН антропогенної діяльності. РАН рядів Урану та Торію широко поширені в земній корі, ґрунтах, поверхневих і ґрунтових водах, і стали важливим індикатором хімічних, біологічних і фізичних процесів, що відбуваються у навколишньому середовищі [1, 2]. У різноманітних дослідженнях найбільший інтерес представляють первинні природні РАН та їх продукти розпаду. Зокрема, в екологічних дослідженнях та прогнозування міграційної поведінки радіонуклідів у природі, і т.д. [1, 2].

При дослідженні об'єктів навколишнього середовища, а також при визначенні їх віку важливо знати, чи була порушена рівновага в рядах ^{232}Th , ^{238}U і ^{235}U у геологічному часі [3].

Гамма-спектрометрія

Ефективність і точність вимірювань РАН Урану, Торію і їх рядів у природних зразках є необхідним для оцінки впливу на навколишнє середовище, відтворення геохімічної історії [3]. Одним із методів, який використовується для аналізу вмісту РАН в об'єктах навколишнього середовища, є гамма-спектрометрія.

Гамма-спектрометрія має переваги

серед інших аналітичних методів, які зазвичай використовуються для вимірювання РАН [2]: (а) простий, неруйнівний, швидкий метод (б) не потрібна попередня хімічна обробка перед аналізом, (в) можуть бути проаналізовані великі об'єми, що особливо корисно для зразків з низьким рівнем активності РАН, (г) висока роздільна здатність – гамма-спектрометрія забезпечує одночасну кількісну інформацію щодо цілого ряду РАН, включаючи радіонукліди рядів ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th ; ^{40}K , космогенні РАН (наприклад, ^7Be), а також техногенні РАН (наприклад, ^{137}Cs , ^{241}Am).

Таким чином, на практиці висока роздільна здатність гамма-спектрометрії є найбільш широко використовуваним методом для кількісного аналізу Урану і Торію, визначення активності і концентрації РАН у різноманітних зразках [4], для абсолютного визначення вмісту Урану в гірських породах. Той факт, що гамма-спектрометрія є неруйнівним особливо корисно при аналізі цінних археологічних знахідок. Крім того, оскільки Уран зазвичай знаходиться у мінералах (наприклад, циркон) у дуже стійкій формі, які не завжди добре розчиняються у хімічних розчинах [5], гамма-спектрометрія пропонує простий аналіз проб, обходячи проблеми неповного розчинення зразка [6]. Гамма-спектрометрія знайшла застосування при визначенні відмінностей між природним і збідненим Ураном у забрудненому ґрунті, і в

геофізичних дослідженнях [7].

Гамма-спектрометрія заснована на ідентифікації та кількісному визначенні РАН конкретної лінії випромінювання. Однак у гамма-спектрометричному аналізі РАН виникають інтерференції, що ускладнює визначення аналітичних піків (пік повного поглинання (ППП) або фото-пік) [4]. Кожен з гамма-активних нуклідів (ГАН) випромінює гамма-кванти, енергія яких може співпадати з енергією випромінювання інших нуклідів (т. зв. інтерференція). Результати вимірювань показують, якщо не враховувати вклад інтерференцій ліній аналітичних піків, це призводить до значного систематичного впливу на результати визначених активностей радіонуклідів рядів ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U [2]. Отже, інтерференції є предметом ретельного аналізу.

Метою нашої роботи є наглядне представлення залежності інтерференцій від часу (кожна лінія має свій проміжок часу, протягом якого вона дає найбільший вклад у суму піку). Представлена модель дає кількісну характеристику інтерференцій, вирішуючи, таким чином, проблему перекривання ліній.

Модельний розрахунок

Для дослідження інтерференцій ми використовуємо модельний підхід [8], який в нашому випадку ґрунтується, в основному, на класичних розв'язках рівнянь Батемана-Рубінсона (Bateman 1910 р.; Rubinson 1947 р.; див. [9]). Нашими потенційними моделями є множини РАН рядів ^{232}Th , ^{235}U та ^{238}U . В результаті розрахунку були отримані модельні часові залежності активності різних аналітичних ліній РАН рядів Торію та Урану. Встановлено, що інтерференції – вклад кожної конкретної лінії в суму піку напряму залежить від часу.

У схемах розрахунків використано значення $N_{10} = 6,023 \cdot 10^{23}$ ядер, а також експериментальні дані значень сталих (періодів) напіврозпаду ($T_{1/2}$) та коефіцієнтів розгалуження b , взяті з доступних джерел ядерних даних [10, 11].

Для створення та дослідження моделей доцільно виконати відповідні розрахунки для всіх РАН, що входять в ці множини.

Вклад кожної лінії в пік розраховувався за наступними формулами:

$\sum A_n = A_1 + A_2 + \dots + A_n$ – сума ліній у пікові.

$$B = \frac{A_1}{\sum A_n} \text{ – вклад кожної лінії у пік,}$$

$$\text{де } A_n = \lambda_n \cdot N_n$$

$$N_n(T) = N_{10} \prod b_i \sum_i^n C_i e^{-\lambda T}$$

b_i – коефіцієнти розгалуження.

Розглянемо приклади інтерференцій ліній ГАН на основі даних модельного розрахунку для зразків навколишнього середовища:

1) випадок співвідношення ^{235}U до ^{238}U як 1:1, без врахування їхнього співвідношення у навколишньому середовищі;

2) випадок співвідношення ^{235}U до ^{238}U у природних об'єктах – $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,818 \pm 0,045$.

Аналіз результатів

Результати розрахунку приведені тільки для найбільш типових аналітичних піків ГАН.

Отже, якщо у даному випадку ми хочемо виміряти вміст ^{238}U у зразку не залежно від вмісту ^{235}U , дослідник стикається з проблемою, що ізотоп ^{238}U випускає безпосередньо тільки дуже слабке гамма-випромінювання, яке рівне 49,55 КеВ (0,064%). Пік 49,55 КеВ ^{238}U є другим по ієрархії ліній (використовується шкала порядків) даного ГАН і надалі він вказуватиметься у дужках після ізотопу. Ця лінія, відповідно, інтерферує з 49,887 КеВ ^{223}Fr (3) та 50,13 КеВ ^{227}Th (1) (див. рис. 1 для випадку 1). Отже, як видно з рисунків 1, 2 (як у першому, так і у другому випадку), найбільший вклад в лінію дає ^{227}Th 50,13 КеВ, у проміжку часу від $1,00\text{E}+05$ сек (3,17E-03 років) до $1,00\text{E}+17$ сек (3,17E+09 років).

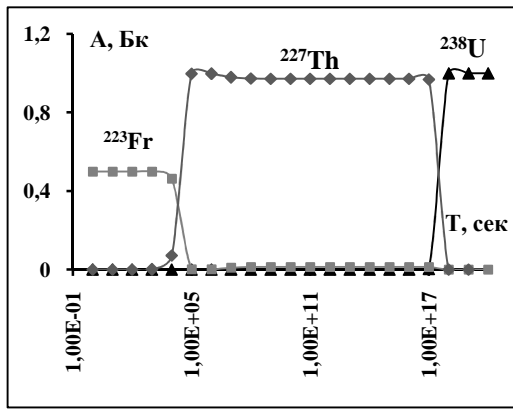


Рис. 1. Модельний нуклідний спектр (МНС) інтерференцій ліній 49,887 КеВ ^{223}Fr ; 49,55 КеВ ^{238}U та 50,13 КеВ ^{227}Th . Випадок 1.

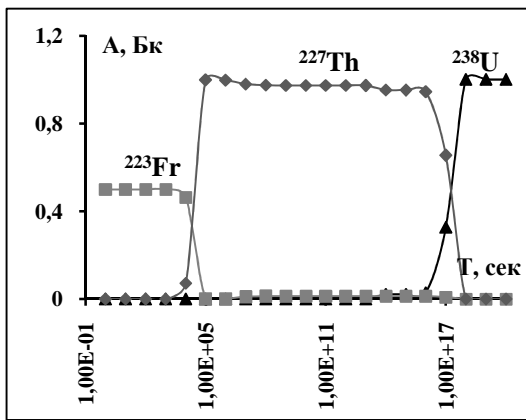


Рис. 2. МНС інтерференцій ліній 49,887 КеВ ^{223}Fr ; 49,55 КеВ ^{238}U та 50,13 КеВ ^{227}Th . Випадок 2.

Можливо також визначити вміст ^{238}U у зразку при вимірюванні випромінювання від дочірніх нуклідів, які знаходяться у рівновазі з материнським ^{238}U . У багатьох випадках цей стан рівноваги в природних системах, можливо, не був досягнутий, особливо для дочірніх РАН, що є досить далеко вниз по ланцюжку розпаду.

Гамма-піки 63,3 і 93 КеВ ^{234}Th є корисними для аналітичних цілей [12, 13]. Аналітик стикається з проблемою, що пік 93 КеВ ^{234}Th насправді дублет. Гамма-випромінювання 93 КеВ ^{234}Th складається з 92,370 (2,61%) і 92,793 КеВ (2,58%) [12]. Гамма-випромінювання 63,3 КеВ (4,5%) є чистим піком ^{234}Th для аналізу Урану, однак він включає вклади від 63,9 КеВ (0,255%) ^{232}Th , 63,9 КеВ (0,023%) ^{231}Th [13]. З них пік 63,9 КеВ ^{231}Th – дочірній РАН ^{235}U , є потенційно важливим вкладом тільки для зразків збагаченими ^{235}U . Але

внесок 63,9 КеВ ^{231}Th у природному зразку Урану може бути не врахований, оскільки концентрація ^{235}U у природному зразку дуже мала – 0,71%.

Як видно з рисунку 3, вклад у лінію ^{234}Th відбувається у проміжку від $1,00\text{E}+00$ сек ($3,17\text{E}-08$ років) до $1,00\text{E}+06$ сек ($3,17\text{E}-02$ роки), а для ^{232}Th від $1,00\text{E}+07$ сек ($3,17\text{E}-01$ роки) до $1,00\text{E}+18$ сек ($3,17\text{E}+10$ років).

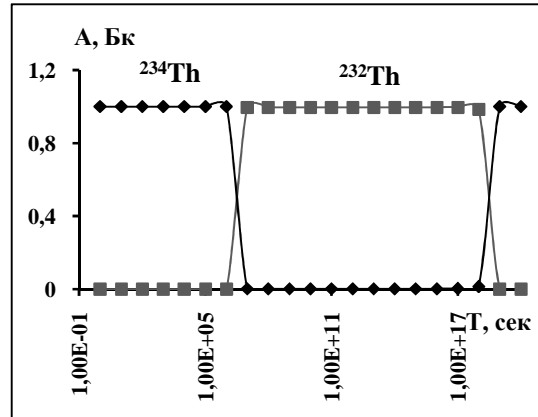


Рис. 3. МНС інтерференцій ліній 63,3 КеВ ^{234}Th та 63,9 КеВ ^{232}Th .

На жаль, лінія ^{226}Ra 186,2 КеВ, в значній мірі, інтерферує з ^{235}U 185,7 КеВ, що дає внесок $\sim 34\%$ до вимірної суми піку (1). Також враховується інтерференція з ^{230}Th 186,053 (5) КеВ.

На рис. 4, 5 добре видно, що найбільший вклад в лінію дає ^{226}Ra 186,2 КеВ в проміжку часу від $1,00\text{E}+00$ сек ($3,17\text{E}-08$ років) до $1,00\text{E}+11$ сек ($3,17\text{E}+03$ роки).

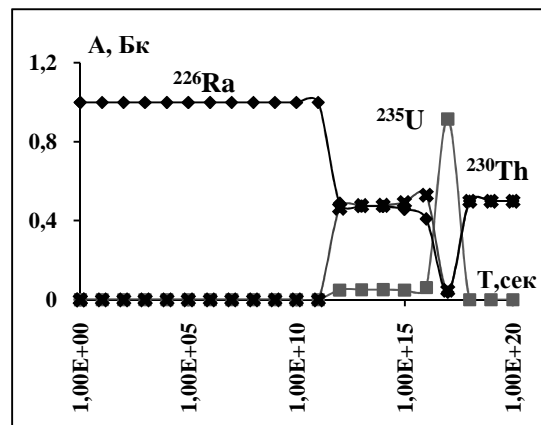


Рис. 4. МНС інтерференцій ліній 186,2 КеВ ^{226}Ra ; 185,7 КеВ; ^{235}U та 186,053 КеВ ^{230}Th . Випадок 1.

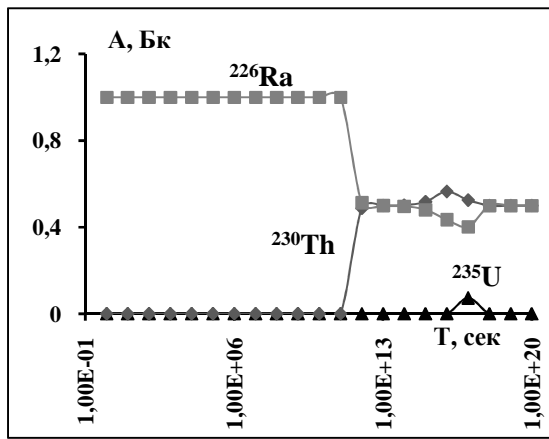


Рис. 5. МНС інтерференцій ліній 186,2 КеВ ^{226}Ra ; 185,7 КеВ; ^{235}U та 186,053 КеВ ^{230}Th . Випадок 2.

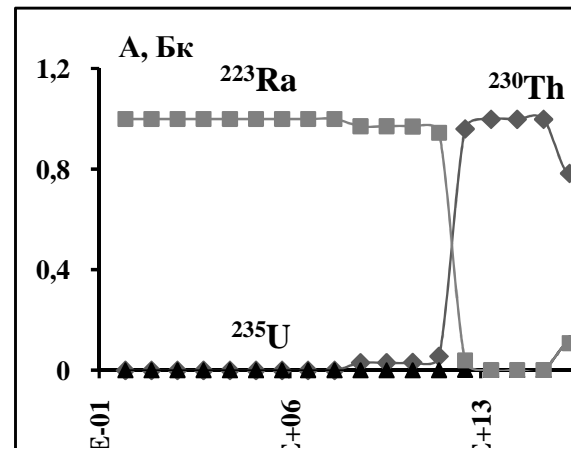


Рис. 7. МНС інтерференцій ліній 143,8 КеВ ^{235}U ; 143,9 КеВ ^{230}Th та 144,2 КеВ ^{223}Ra . Випадок 2.

Тільки стійким аналітичним піком ^{235}U є 205,3 КеВ, який має слабку інтенсивність [3]. Більш інтенсивним піком ^{235}U є 143,8 КеВ. Він інтерферує з двома іншими лініями, а саме з ^{230}Th у ряді ^{238}U – 143,9 КеВ і ^{223}Ra у ряді ^{235}U – 144,2 (1).

Як видно з рисунків 6, 7 найбільший вклад у лінію дає ^{223}Ra 144,2 КеВ у діапазоні від 1,00E+00 сек (3,17E-08 років) до 1,00E+13 сек (3,17E+05 років), далі йде перекривання ліній у першому випадку (рис. 6), і значного вкладу у лінію ^{230}Th 143,9 КеВ у другому випадку (рис. 7).

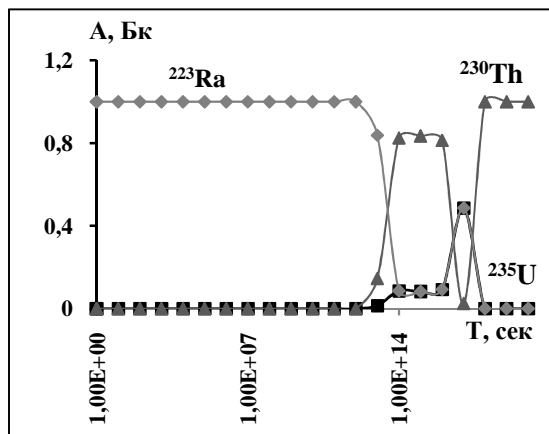


Рис. 6. МНС інтерференцій ліній 143,8 КеВ ^{235}U ; 143,9 КеВ ^{230}Th та 144,2 КеВ ^{223}Ra . Випадок 1.

Концентрація Урану в зразках може бути виміряна з використанням гамма-випромінювання від $^{234\text{m}}\text{Pa}$ – 1001 КеВ. Цей пік не включає вклад від інших гамма-випромінювань, і не має ніяких інтерференцій з іншими піками в області, яка нас цікавить [14].

На сьогодні доступні технології найсучасніших Ge детекторів, Ge-вих коаксіальних детекторів з дуже великими об'ємом; це дає підвищення ефективності виявлення і тим самим усуває невелику кількість статистичних проблем для піку 1001,0 КеВ $^{234\text{m}}\text{Pa}$ [15].

У багатьох випадках, деякі аналітики можуть альтернативно використовувати піки 295,2; 351,9; 609,3; 1120,3 і 1764,5 КеВ, які лежить в області високих енергій ^{214}Pb і ^{214}Bi як члени ряду Урану, які зазвичай розглядаються як індикатори ^{226}Ra при визначенні активності ^{238}U у зразках багатих Торієм. Це припущення, проте, не може вважатися дійсним у багатьох ситуаціях, де є нерівноважні умови між ^{238}U і продуктами його розпаду, що може виникнути через різницю в їх геохімічній поведінці [15]. Крім того, розглядаються лінії 338; 911 та 968 КеВ для ^{228}Ac ; 583; 2617 КеВ ^{208}Tl як члени ряду ^{232}Th .

Висновки

У даній статті показана часова залежність інтерференції, яка певним чином вирішує проблему перекривання ліній (дублети).

Отже, у результаті проведення модельних розрахунків рівнянь Батемана-Рубінсона, були наглядно показані:

(а) проміжки часу, де ліній ГАН перекриваються,

(б) проміжки часу, де інтерференції відсутні.

Потрібно також брати до уваги співвідношення ^{238}U до ^{235}U у природних зразках, оскільки це впливає на вклад окремих ліній у певний пік. Звичайно, що представлені дані модельного розрахунку можна віднести до зразків навколишнього середовища, які не збагачені, або не збіднені Ураном та Торієм.

Представленні результати показують, що якщо не враховувати вклад інтерференцій від радіонуклідів ^{235}U і ^{238}U , ^{232}Th та їх продуктів розпаду буде

систематичний вплив, пов'язаний з їх інтерференціями аналітичного піку, на істинну активності в зразку.

Висловлюється подяка Маслюку В.Т., Стецю М.В. та Симулику В.М. за допомогу у виконанні дослідження.

Частина матеріалу представлена на Міжнародній конференції: Новітні напрями в атомній фізиці та спектроскопії (до 90-річчя від дня народження і 20-річчя створення ІЕФ НАН України).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Vargas M.J., Tome A.M., F.V. Sanchez. Behaviour of uranium, thorium and ^{226}Ra in surface waters from a river passing through a granitic region in the Southwest of Spain. // Nuclear Geophysics. – Volume 9. – Issue 6. – P. 567-578.
2. James M. Kaste, Benjamin C. Bostick and Arjun M. Heimsath Determining ^{234}Th and ^{238}U in rocks, soils, and sediments via the doublet gamma at 92.5 keV // The Royal Society of Chemistry Analyst. – 131. – 2006. – P. 757-763.
3. De Corte F., Umansa H., Vandenberghe D., De Wispelaere A., Van den haute P. Direct gamma-spectrometric measurement of the Ra 186.2 keV line for detecting $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ disequilibrium in determining the environmental dose rate for the luminescence dating of sediments // Applied Radiation and Isotopes. – Vol. 63. – 2005. – P. 589-598.
4. Yucela H., Kose E., Esenb A.N. D. Bora Correction methodology for the spectral interfering γ -rays overlapping to the analytical peaks used in the analysis of ^{232}Th // Applied Radiation and Isotopes. – Vol. 69. – 2011. – P. 891-897.
5. Simpson J.J. and Grun R. Non-destructive gamma spectrometric U-series dating // Quat. Sci. Rev. – Vol. 17. – 1998. – P. 1009-1022.
6. Jackson P.E., Carnevale J., Fuping H. and Haddad P.R. Determination of thorium and uranium in mineral sands by ion chromatography // J. Chromatogr. A. – Vol. 671. – 1994. – P. 181-191.
7. Shoji M., Hamajima Y., Takatsuka K., Honoki H., Nakajima T., Kondo T. and Nakanishi T. A convenient method for discriminating between natural and depleted uranium by γ -ray spectrometry. Applied Radiation and Isotopes. – Vol. 55. – 2001. – P. 221-227.
8. Стець М.В. Емпіричний вибір моделей прикладної ядерної гамма-спектроскопії // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія. – Вип.18. – 2007. – С. 116-125.
9. Маслов И.А., Лукницкий В.А. Справочник по нейтронному активационному анализу. – Л. – Наука. – 1971. – 212 с.
10. Гусев Н.Г., Дмитриев П.П. Радиоактивные цепочки. Справочник. М.: Атомиздат. – 1978. – 88 с.
11. Table of Isotopes CD-ROM, 8 Edition, Version 1.0 / By Richard B. Firestone. – 1996.
12. Coursol N., Lagoutine F., Duchemin B. Evaluation of non-neutron nuclear data for the uranium-238 decay chain // Nucl. Instr. And Meth. A – Vol. 286. – 1990. – P. 589.
13. Joshi S.R. Nuclear spectrometric determination of uranium isotopes without use of radiochemical yield monitors // Nucl. Instr. and Meth. A – Vol. 254. – 1987. – P. 349-354.

14. Yucel H., Cetiner M.A., Demirel H. Use of the 1001 keV peak of ^{234m}Pa daughter of ^{238}U in measurement of uranium concentration by HPGe gamma-ray spectrometry // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A – Vol. 413. – 1998. – P. 74-82.
15. Yucela H., Solmazb A.N., Koseb E., Borb D. Spectral interference corrections for the measurement of ^{238}U in materials rich in thorium by a high resolution γ -ray spectrometry // Applied Radiation and Isotopes. – Vol. 67. – 2009. – P. 2049-2056.

Стаття надійшла до редакції 27.09.2012

Pop O.M.

Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.
21 Universitetska Str., 88017, Uzhhorod

TIME DEPENDENCE OF INTERFERENCES OF ANALYTICAL LINES OF RADIOACTIVE ^{232}Th , ^{235}U AND ^{238}U SERIES

Interferences occurring at the γ -spectrometric analysis of radionuclides (RAN) in the environmental samples are being considered. For example two different cases (different ^{238}U to ^{235}U ratios) are shown. Contributions of each line to the peak are based on the system and solutions of the Bateman-Rubinson equations. The model calculation presented provides a quantitative characteristic of interference.

Key words: radionuclides, interferences, analytical peak, uranium and thorium series.

Поп О.М.

Институт электронной физики НАН Украины
88017, г. Ужгород, ул. Университетская, 21

ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕРФЕРЕНЦИЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ РАДИОАКТИВНЫХ НУКЛИДОВ РЯДОВ ^{232}Th , ^{235}U И ^{238}U

Рассматриваются интерференции, которые возникают при γ -спектрометрическом анализе радионуклидов (РАН) в образцах окружающей среды. Приведены для примера два разных случая (различное соотношение ^{238}U к ^{235}U). Определение вклада каждой линии в пик основывается на системе и решениях уравнений Батемана-Рубинсона. Представленный модельный расчет дает количественную характеристику интерференции.

Ключевые слова: радионуклиды, интерференции, аналитический пик, ряды Урана, Тория.