

^{210}Po и ^{210}Pb в объектах окружающей среды. Методы определения

Предлагаемая статья является продолжением цикла обзорных публикаций по методам определения радионуклидов: изотопов плутония [«АНРИ», 2003, № 1, с. 20-28], стронция [«АНРИ», 2003, № 1, с. 20-28], урана [«АНРИ», 2007, № 3, с. 32-35], радия [«АНРИ», 2005, № 4, с. 21-25], радиографических методов [«АНРИ», 2006, № 4, с. 22-30].

В статье рассмотрены особенности нахождения в окружающей среде ^{210}Po и ^{210}Pb , наиболее опасных для живой природы радионуклидов, а также современные методы их определения.

^{210}Po и ^{210}Pb в окружающей среде

Основными источниками ^{210}Po и ^{210}Pb в природных объектах являются естественный радиогеохимический фон, участки локального концентрирования в результате интенсивных радоновых потоков, урановые месторождения, техногенное загрязнение окружающей природной среды. Наиболее мощным источником в естественных условиях являются урановые руды.

Присутствие радиоактивных изотопов Pb и Po в природной среде обусловлено не только распадом $^{238,235}\text{U}$ и ^{232}Th , но и постоянным выпадением с аэрозольными частицами из атмосферы при распаде ^{222}Rn .

По некоторым данным, в слое 0 – 30 см наблюдается избыточное по отношению к материнскому радио содержание ^{210}Pb . Среднее отношение удельных активностей (УА) ^{210}Po и ^{226}Ra в почвах равно 0,4 [46].

Нами исследованы закономерности распределения изотопов Po и Pb по генетическим почвенным горизонтам в провинциях типичных черноземов, дерново-подзолистых лесных и горно-таежных почв ([таблица 1](#)).

Резкий максимум активности ^{210}Po и ^{210}Pb в первом органогенном горизонте почв (интервал 0 – 5 см) обусловлен преимущественным поступлением радионуклидов в виде аэрозольных выпадений продуктов распада ^{222}Rn с атмосферными осадками и биогенным накоплением в верхней части горизонта «А». Измеренные значения $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ (0,25 – 0,5) для гумусового слоя почв хорошо согласуются с данными [48] для атмосферных выпадений (в среднем ~ 0,3).

С глубиной отношение радионуклидов выравнивается до практически равновесных значений (в пределах аналитической погрешности).

Существенное снижение содержаний радионуклидов между горизонтами «А» и «В» свидетельствует о горизонте «А» как мощном сорбционном органическом барьере, препятствующим попаданию «атмосферных» радионуклидов вглубь почвенного профиля.

Идентичные результаты получены нами и в Зауралье, в зоне черноземно-луговых почв лесостепной хвойно-лиственной зоны. Первые 5 – 10 см почвенного покрова характеризуются высокими содержаниями ^{210}Po и ^{210}Pb при соотношении 0,5 – 0,7 (атмосферная компонента).

Типичный диапазон вариаций активности ^{210}Po и ^{210}Pb в природных водах составляют от 0,00п до п Бк/дм³. Максимальная активность (0,п – п Бк/дм³) фиксируется в подземных водах урановых месторождений и на участках эманулирующих тектонических зон.

^{210}Po и ^{210}Pb в атмосфере сорбируются аэрозольными частицами с эффективным радиусом 50 – 80 мкм [46]. Отношение УА ^{210}Po и ^{210}Pb в атмосферных осадках – (0,1 – 0,2) – практически равно их отношению в воздухе. В дождевой воде среднее значение $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ составляет 0,3. В пылевой фракции дождя содержится примерно 50 % ^{210}Po и всего около 2 – 3 % ^{210}Pb , таким образом, ^{210}Po имеет преимущественно «пылевое» выпадение.

Высокая удельная активность ^{210}Po и ^{210}Pb характерна для некоторых видов растений, особенно в северных регионах (мхи, лишайники). Северные районы отличаются также повышенными содержаниями ^{210}Po в организме человека и животных, примерно в 10 раз выше, чем в южных регионах [48].

Поступление ^{210}Po и ^{210}Pb в растения связано с несколькими неравнозначными

источниками: непосредственным отложением изотопов на поверхностные части растений с атмосферными выпадениями; корневым поступлением этих изотопов из почвы; накоплением ^{210}Po и ^{210}Pb при распаде материнских радионуклидов, поступивших из почвы. Преобладает накопление из атмосферного источника, на долю корневого поступления приходится до 20 % ^{210}Po и до 14 % ^{210}Pb [46].

Свинец накапливается преимущественно в наземных частях растений, главным образом в верхних, молодых. Полоний, напротив, концентрируется в нижних, более старых частях растений. По нашим данным в корнях голубики и багульника в 2 – 3 раза меньше полония и в 3 – 4 раза меньше свинца, чем в наземной части.

Отношение $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ в разных видах растений также неодинаково. Близким к равновесному значению характеризуются многолетние растения, в частности лишайники.

По данным наших исследований (Забайкалье, 2006 – 2007 гг.) удельные активности ^{210}Po и ^{210}Pb в таких видах растительности, как шиповник, кипрей, береза, пихта, сосна, голубика, багульник, варьируют от n до $n \times 10^2$ Бк/кг сухой массы, в зависимости от содержания этих изотопов в почве и интенсивности эманирования радона.

Техногенное поступление ^{210}Po и ^{210}Pb в окружающую среду связано в первую очередь со сжиганием углеводородного топлива, деятельностью уранодобывающих и перерабатывающих предприятий, производством фосфорных удобрений. Например, в золах углей удельная активность ^{210}Pb достигает 900 Бк/кг, ^{210}Po – до 1700 Бк/кг, при фоновых значениях для горных пород и почв от 5 – 10 до 30 – 50 Бк/кг [49].

Таким образом, радиоактивные изотопы Pb и Po, как продукты распада семейств ^{238}U , ^{232}Th и ^{235}U распространены в окружающей среде повсеместно, и представлены относительно долгоживущими ^{210}Pb и ^{210}Po , а также короткоживущими $^{211,212,214}\text{Pb}$ и $^{212,214,215,216,218}\text{Po}$.

^{210}Po и ^{210}Pb являются наиболее биологически опасными из всей группы естественных радионуклидов, характеризуются весьма жесткими нормативами по НРБ-99 (например, для воды 0,12 и 0,20 Бк/дм³ соответственно).

Кроме того, ^{210}Po является легколетучим радионуклидом [45–47] и переходит в воздушную среду уже при температуре горения табака.

^{210}Pb является ярко выраженным остеотропным радионуклидом, активно участвует в обменных процессах в костных тканях. Концентрируясь в них, он становится источником накопления равновесных количеств бета-излучающего ^{210}Bi и альфа-излучающего ^{210}Po . Биологический период полувыведения (ППВ) ^{210}Pb из скелета составляет около 27 лет. Радиотоксическое воздействие ^{210}Pb связано с повреждениями мозга, печени, почек, злокачественными новообразованиями [44–46].

^{210}Po активно поступает через кожные покровы, особенно поврежденные. При ингаляционном поступлении 20 % депонируется в легких, а 75 % в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ). Длительно задерживается в легочных тканях. При пероральном поступлении наибольшее депонирование отмечается в почках, крови и лимфоузлах. Например, у рабочих урановых рудников содержание ^{210}Po в моче значительно выше, чем у населения. Биологический ППВ из организма человека составляет 80 суток. Патология многообразна из-за относительно равномерного распределения инкорпорированного полония в организме: циррозы печени, нефросклерозы, гиперплазии, катаракты, опухоли органов ЖКТ, легких, почек, щитовидной железы.

Методы определения ^{210}Po и ^{210}Pb в объектах окружающей среды

Методы определения ^{210}Pb , ^{210}Bi и ^{210}Po основаны преимущественно на регистрации их ионизирующего излучения, так как массовое содержание этих радионуклидов в природных средах чрезвычайно мало: 10^{-15} – 10^{-16} г/г (почвы, горные породы) или г/дм³ (природные воды). Однако в исследованиях последнего десятилетия рассматриваются возможности определения ^{210}Pb на масс-спектрометрах с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Внедрение этого метода в практику сдерживается сложной пробоподготовкой и дорогостоящей аппаратурой [40, 41].

^{210}Pb , ^{210}Bi и ^{210}Po связаны цепочкой последовательных ядерных превращений и являются конечными продуктами распада естественнорadioактивного ряда ^{238}U (**рисунок 1**).

^{210}Pb в результате радиоактивного распада с испусканием мягкого бета-излучения ($E_{\beta}^{\max} = 62$ кэВ, $T_{1/2} = 22,3$ года) и низкоэнергетических гамма-квантов ($E_{\gamma} = 46,5$ кэВ, выход 4 %) переходит в ^{210}Bi (бета-излучатель, $E_{\beta}^{\max} = 1,16$ МэВ, $T_{1/2} = 5,012$ суток), который в свою очередь в результате бета-распада превращается в ^{210}Po , чистый моноэнергетический альфа-излучатель с периодом полураспада $T_{1/2} = 138,4$ суток и энергией $E_{\alpha} = 5,305$ МэВ. Лишь 0,00122 % ядер ^{210}Po распадается с испусканием γ -квантов с энергией $E_{\gamma} = 803$ кэВ.

Удельные активности ^{210}Pb , ^{210}Bi и ^{210}Po составляют соответственно $2,82 \times 10^{12}$, $4,6 \times 10^{15}$ и $1,66 \times 10^{14}$ Бк/г.

В соответствии с очень высокой удельной активностью ^{210}Po его равновесное с 1 г ^{238}U количество составляет всего лишь 7×10^{-11} г.

Из искусственных изотопов полония два наиболее долгоживущих – ^{208}Po ($T_{1/2} = 2,93$ года, $E_{\alpha} = 5,11$ МэВ) и ^{209}Po ($T_{1/2} = 103$ года, $E_{\alpha} = 4,88$ МэВ) – используют в качестве трассеров, фиксирующих потери в ходе анализа при определении активности ^{210}Po .

Содержание ^{210}Po в природных объектах определяется исключительно по его альфа-излучению после предварительной радиохимической очистки от всех мешающих альфа-излучателей и макрокомпонентов. При этом твердые образцы переводят в раствор обработкой смесью кислот, из разбавленных растворов полоний концентрируют чаще всего на разнообразных неорганических и органических коллекторах. Роль коллекторов выполняют гидроксиды Fe, Pb, Bi, Nd, La, Al, Cu, Mn; сульфиды Pb, Bi, Cu; сульфат Pb, металлический Te, теллуриат свинца, активированный уголь, таннат Ca и др. [1]. Выделение отдельной фракции полония осуществляется комбинацией нескольких операций соосаждения [1], а также с помощью экстракции [1–5], ионообменной и экстракционной хроматографии [6, 7] или бестокового осаждения на различных металлах [1, 8–22]. Последний способ, как наиболее эффективный и простой, в настоящее время не имеет достойной альтернативы и в разных вариантах рекомендуется практически во всех методиках. Для улучшения точности используют трассеры ^{208}Po или ^{209}Po .

Анализ на содержание полония осложняется летучестью его соединений, особенно органических. Рекомендуется при определении полония использовать только мокрое озоление и ограничивать температуру окончательного выпаривания досуха с HNO_3 и HCl 120 – 150 °С, с H_2SO_4 – 400 °С [23].

Регистрация альфа-излучения выделенного ^{210}Po проводится на альфа-радиометрах или спектрометрах, с использованием полупроводниковых, газопоточных пропорциональных, твердотельных и жидкостных сцинтилляционных детекторов. При этом предварительная радиохимическая подготовка, разработанная для определенного вида аппаратуры, может быть адаптирована к другим приборам.

^{210}Pb можно определять по активности дочерних радионуклидов: ^{210}Bi [6, 10–18, 24–26] и ^{210}Po [3, 5, 22], а также прямым (недеструктивным) методом по гамма-квантам с энергией 46,5 кэВ [7, 8, 27–34] или по собственному мягкому бета-излучению на жидкостно-сцинтилляционных счетчиках [7, 9, 35–39].

Анализ по ^{210}Bi чаще всего включает химическое разделение свинца и висмута. Возможные варианты – отделение висмута от свинца и определение радиоактивности ^{210}Bi по кривой распада, либо отделение свинца от висмута и измерение ^{210}Bi в препарате по мере его накопления. Для регистрации ^{210}Bi применяют полупроводниковые, газовые пропорциональные счетчики, счетчики Черенковского излучения и жидкостно-сцинтилляционную аппаратуру. Пробо-подготовка включает перевод пробы в раствор обработкой кислотами (твердые пробы) или концентрирование (жидкие пробы). Концентрирование осуществляется с помощью обычных химических операций выделения и разделения Pb и Bi: соосаждения с различными коллекторами: PbSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, PbS , PbCrO_4 , BiOCl , MnO_2 [10–12, 24], спонтанного осаждения ^{210}Bi на различных металлах [13–18], экстракционных методов [35], ионообменной и экстракционной хроматографии [6, 7, 42]. Для учета потерь в пробу вводят стабильные свинец или висмут, как радиоактивные метки можно использовать ^{212}Pb , $^{212,207}\text{Bi}$ [37, 38].

В случаях, когда определение ^{210}Pb выполняется по активности дочернего ^{210}Po , выделение последнего проводят дважды, с интервалом в 4 – 6 месяцев. Измеряют активность накопившегося за это время ^{210}Po и расчетным путем определяют количество материнского ^{210}Pb . Контроль химического выхода осуществляется по добавленной метке ^{208}Po или ^{209}Po . Этот метод считается

самым чувствительным, в то же время он и самый длительный.

Для выделения преимуществ и недостатков существующих методов удобно рассматривать их по способу регистрации активности радионуклидов.

Альфа- бета- радиометрический метод. Этот метод до сих пор широко используется для определения ^{210}Po и ^{210}Pb (по дочерним продуктам распада), несмотря на отсутствие корректного контроля выхода полония. Это связано с доступностью измерительных установок и простотой их обслуживания. Твердые пробы разлагаются смесью $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, или $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$, после чего раствор освобождается от HNO_3 выпариванием пробы с концентрированной HCl или HClO_4 . Затем обычно устанавливается 0,1 – 0,5 М концентрация HCl и проводится спонтанное селективное осаждение ^{210}Po на подложках из серебра [1, 20, 43], никеля [1, 11, 13], меди [21] или стали [14–18]. При этом на последних трех металлах одновременно с полонием количественно осаждается висмут, что дает возможность по бета- активности ^{210}Bi определять ^{210}Pb (при условии их равновесия) и существенно упростить анализ. Время спонтанного осаждения в разных методиках варьирует от 1 до 18 часов.

Полноту осаждения предлагается проверять повторением процедуры осаждения несколько раз на новых дисках. Можно использовать метод «внутреннего стандарта», когда проба делится на две части, в одну из которых добавляется точно известное количество ^{210}Pb (в равновесии с ^{210}Bi и ^{210}Po).

Из разбавленных растворов (например, природные воды) радионуклиды концентрируются соосаждением с гидроксидом железа, осадок растворяется в 0,5 М HCl и затем выполняется бестоковое осаждение на металлическую подложку. Присутствие ионов Hg , Te , Pt , Au , Ag мешает осаждению, если их сумма превышает 1 мг, в этом случае они должны быть удалены. При меньшем содержании для устранения их влияния в раствор пробы добавляют гидразин или гидроксилламин.

Ионы Fe^{3+} также препятствуют выделению анализируемых радионуклидов на металлах, поэтому их переводят в Fe^{2+} , восстанавливая чаще всего аскорбиновой кислотой.

Если определение ^{210}Pb проводится по дочернему ^{210}Bi , то, как правило, из раствора выделяют радионуклид свинца в виде PbSO_4 [10], PbCrO_4 [11, 12] для гравиметрического определения выхода. Затем после определенного времени накопления ^{210}Bi измеряют его активность на низкофоновом бета- радиометре. Иногда дополнительно отделяют изотопы висмута экстракцией и соосаждением в виде BiOCl [24].

Существуют методики, основанные на выделении радиохимически чистого ^{210}Bi из раствора, содержащего равновесный ^{210}Pb . В этом случае, как уже упоминалось, используется спонтанное осаждение висмута на никелевых, стальных или медных подложках [13–18].

Например, быстрый способ одновременного определения обоих радионуклидов осаждением на никеле разработан и проверен на пробах окружающей среды [13]. Изучено влияние концентрации HCl , гидразина, площади диска, температуры и присутствия HClO_4 на спонтанное осаждение ^{210}Po и ^{210}Bi .

В результате найдены оптимальные условия процедуры проведения анализа: навеска пробы (до 100 г растительности, другие объекты – в соответствии с предполагаемым уровнем загрязнения ^{210}Pb) обрабатывается смесью HNO_3 и 72 % HClO_4 до полного окисления. Следы HNO_3 удаляются нагреванием до дымления HClO_4 . После установления 0,1 М концентрации по HCl проводится спонтанное осаждение на одной стороне никелевого диска в течение 2 часов при постоянном перемешивании и температуре 85 °С.

Контроль процесса осуществляется повторным осаждением на новый диск. Средние выходы ^{210}Po и ^{210}Bi равны 96 ± 4 % и 94 ± 3 % соответственно (для одного стандартного отклонения). На никеле осаждается также до 20 % ^{210}Pb , поэтому измерение рекомендуется проводить или сразу после осаждения, или дважды. В последнем случае начальную концентрацию ^{210}Bi находят, решая систему из двух уравнений. При измерении используется алюминиевый абсорбер 5,22 г/см² для абсорбции альфа- частиц и бета- излучения с энергией 0,018 МэВ.

В методиках определения ^{210}Po и ^{210}Pb нами впервые реализован найденный вариант одновременного спонтанного электрохимического выделения ^{210}Po и ^{210}Bi ($=^{210}\text{Pb}$) в радиохимически чистом виде на подложки из нержавеющей коррозионно стойкой Ni-Ti стали [14 – 17]. При этом выделение ^{210}Pb на Fe практически исключается, и его определение выполняется по

бета- излучению дочернего ^{210}Bi .

Непосредственно после электрохимического осаждения счетный образец, кроме ^{210}Po и ^{210}Bi , содержит короткоживущие альфа- излучающие $^{218,214,216,212}\text{Po}$ и бета- излучающие $^{214,212}\text{Bi}$. Для устранения их мешающего влияния счетный образец выдерживают перед измерениями 8 – 10 часов. Толщина активного слоя составляет менее 1×10^{-6} г/см², что практически исключает самопоглощение α - и β - частиц, обеспечивает максимальную эффективность регистрации и возможность контроля чистоты радиохимического выделения ^{210}Po на альфа- спектрометре.

Этот вариант альфа- бета- радиометрического метода применяется для определения содержания ^{210}Po и ^{210}Pb в почвах, донных отложениях, горных породах, природных водах, технологических сбросах и водах хвостохранилищ [14–17].

Простая аналитическая процедура обеспечивает быстрое получение результатов: из 5 г воздушно сухой измельченной пробы радионуклиды выщелачиваются смесью HNO_3 , HCl и H_2O_2 , после чего в фильтрат добавляется HClO_4 и раствор выпаривается до влажных солей для удаления следов HNO_3 ; соли растворяются в 0,5 М HCl и затем ^{210}Po и ^{210}Bi осаждаются на одной стороне стальной подложки в течение 2-х часов. Для восстановления Fe^{+3} вводится аскорбиновая кислота. Стальной диск фиксируется в специальной тefлоновой кассете.

Контроль точности выполняют методом добавки в аликвоту пробы образцового радиоактивного раствора ^{210}Pb (в равновесии с продуктами распада). Активность счетного образца измеряют на низкофоновых полупроводниковых, газопроточных или сцинтилляционных альфа-бета- радиометрах, аттестованных по эффективности регистрации альфа- излучения ^{210}Po и бета-излучения ^{210}Bi . Выход радионуклидов в методиках стабилизирован на уровне 85 ± 13 %. Минимальная детектируемая активность (МДА) составляет 5 – 10 Бк/кг, в зависимости от характеристик радиометра.

Кроме бестокового осаждения ^{210}Bi в некоторых методиках рекомендуют готовить препарат ^{210}Pb , сочетая несколько радиохимических операций.

Например, в работе [12] предлагается отделять ^{210}Pb от матрицы экстракцией дитизоном, затем из слабокислой среды соосаждать с PbCrO_4 добавлением раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. После установления равновесия между ^{210}Pb и его дочерним ^{210}Bi (по крайней мере через 20 дней) активность ^{210}Bi измеряют на газопроточном бета- счетчике. Выход определяется гравиметрически по массе PbCrO_4 . При использовании в качестве носителя стабильного свинца следует учитывать, что он может содержать значительное количество ^{210}Pb и его продуктов распада [2]. Кроме бета-радиометрического определения ^{210}Pb методика включает описание подготовки проб для альфа-спектрометрического анализа ^{210}Po (с трассером ^{218}Po и осаждением на медной подложке).

Еще более сложная процедура для очистки ^{210}Pb предусматривается в работе [10]. После обработки 3 г седиментов, почвы или биологических проб при 250 °С $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, HClO_4 и HCl , раствор пропускают через смолу BIO-RAD-AG 1-X4, затем очищают последовательным осаждением PbS и PbSO_4 , последний служит счетным образцом, измеряемым на газопроточном бета- радиометре (после накопления ^{210}Bi).

Одновременно со ^{210}Pb из 10 – 20 % исходного раствора пробы альфа- спектрометрическим методом определяется ^{210}Po , для чего проводится спонтанное осаждение на серебре в течение 4 часов из солянокислого раствора с $\text{pH} = 1,5$ и с трассером ^{209}Po . Нижний предел определения метода составляет 0,73 и 0,25 Бк/кг для ^{210}Pb и ^{210}Po соответственно.

Отделение ^{210}Po и ^{210}Pb с помощью ионообменной хроматографии предусмотрено в сборниках инструкций [6, 11]. В [11] после кислотного разложения прокаленной почвы или озоленных растений сухой остаток переводят в раствор 2 М HCl (перед анализом в пробы добавляют носитель – стабильный свинец). После этого раствор пропускают через смолу ЭДЭ-10П, которая селективно сорбирует $^{210}\text{Pb} + ^{210}\text{Bi}$. Свинец десорбируют 0,01 М HCl и осаждают в виде хромата. Образовавшийся осадок взвешивают для оценки выхода и измеряют после накопления ^{210}Bi (через 30 суток) на бета- радиометре. Если десорбцию проводить 1 М HNO_3 , то в элюате будут находиться 100 % свинца и 95 % висмута. Это позволяет после сорбции обоих радионуклидов на сульфиде цинка измерять счетный образец, не ожидания накопления ^{210}Bi , если в исследуемой пробе не нарушено радиоактивное равновесие между ^{210}Pb и ^{210}Bi . В противном случае измерение проводят через 17 суток. Подобная схема анализа приведена в сборнике [6].

Там же приводится анионообменная методика определения полония. ^{210}Po выделяют на

анионитах ВП-1Ап или IRA-400 из 2 – 4 М солянокислых растворов проб почвы, ила, золы растений. Элюируют ^{210}Po кипящим раствором 1 М H_2SO_4 и после нейтрализации сорбируют на люминофоре. Высушенный осадок измеряют через 4 часа на счетной установке с фотоэлектронным умножителем (ФЭУ).

Для определения полония в рудах и минералах [1] 100 – 500 мг пробы сплавляют с Na_2O_2 в никелевом или железном тигле при 700 – 800 °С. Плав выщелачивают водой, затем добавляют HCl и доводят объем раствора водой до 100 см³. После добавления 6 мг Bi и 3 мг Pb при 45 – 50 °С продувают раствор H_2S (10 минут). Осадок сульфидов отфильтровывают, сушат, смешивают со сцинтиллятором и проводят измерения на альфа- радиометре.

Альфа- спектрометрический метод – самый распространенный, простой в исполнении, чувствительный и точный метод количественного определения полония. Перед радиохимической подготовкой в пробу вводится фиксированное количество изотопного индикатора ^{208}Po или ^{209}Po . Идентификация и расчет активности выполняется по соотношению интенсивностей альфа-излучения ^{210}Po и добавленной метки в соответствующих энергетических областях. Приготовление препарата для измерения заключается, как и в предыдущем методе, в нанесении активности полония на подложку из металла: Cu [12, 19], Ag [5, 7, 10, 22], Ni [8, 9, 18].

Приготовленный таким способом препарат представляет собой превосходный альфа-спектрометрический источник с тонким слоем активного материала. Энергетическое разрешение в этом случае не превышает 30 кэВ ([рисунк 2](#)). МДА метода, как обычно, зависит от исходной навески пробы и времени измерения. Фон для альфа- спектрометров в области измерений незначим.

Предварительная подготовка проб с небольшими вариациями обычно повторяется у разных авторов и чаще всего такая же, какая принята при альфа- радиометрическом варианте анализа: проба переводится в раствор, создаются соответствующие условия и осуществляется спонтанное осаждение полония. При этом может использоваться только часть анализируемого раствора, а оставшаяся часть идет на определение ^{210}Pb .

Из разбавленных растворов радионуклиды концентрируются соосаждением на гидроксиде железа, MnO_2 , выпариванием или экстракционным способом.

Активность ^{210}Pb и ^{210}Pb в осадках, морских водорослях, рыбе и нефти рекомендуется определять после осаждения полония на серебряный диск в течение 3 часов при 90 °С [5]. ^{210}Pb определяют после отделения полония, урана и железа экстракцией 5 % ТЮА в ксилене. В очищенный раствор снова вносят ^{208}Po и через 6 месяцев повторно осаждают накопившийся полоний, по активности которого рассчитывают содержание ^{210}Pb . Этот же метод определения ^{210}Pb приводится в другой работе [3]. Несмотря на длительность анализа, он до сих пор находит применение благодаря высокой чувствительности.

Метод применялся для анализа морских осадков [19]. 4 г пробы метили ^{208}Po и полностью разлагали смесью кислот. После выщелачивания 6 М HCl прибавляли 5 мл 30 % хлорида гидроксиламмония, устанавливали $\text{pH} = 1,5$. Осаждение проводили на квадрате листовой меди лабораторного сорта ВДН со стороной 12,5 см. Для времени осаждения 3,5 часа и объеме раствора 40 см³ при 95 °С наблюдали 100 % выделение ^{210}Pb и ^{210}Bi . По активности последнего можно оценивать содержание ^{210}Pb в равновесных пробах.

Следует еще раз отметить, что активность ^{210}Po предпочитают оценивать, используя полупроводниковый альфа- спектрометр.

Черенковское излучение [25, 26] используется для анализа ^{210}Pb по бета- излучению ^{210}Bi , однако возможности этого варианта ограничиваются длительным временем установления равновесия с материнским ^{210}Pb (порядка 30 дней) и сравнительно низкой эффективностью регистрации (14 – 20 %). Но имеются и существенные достоинства: низкий фон, не требуются сцинтилляторы, отсутствует химическое гашение, возможно измерение в щелочных и кислых средах. Поэтому такие объекты, как руды, минералы, почвы, в которых ^{210}Bi находится в равновесии с ^{210}Pb , представляются вполне подходящими для использования этого вида анализа. Кроме специальных счетчиков черенковское излучение измеряют также с помощью жидкостно-сцинтилляционной техники.

Гамма- спектрометрический метод регистрации низкоэнергетического фотонного излучения ^{210}Pb представляет собой очень перспективный простой способ определения этого

радионуклида в разных матрицах. Преимущества его очевидны – это прямой инструментальный метод, не требующий перевода пробы в раствор и достаточно сложной радиохимической подготовки.

Гамма- спектрометрический метод основан на измерении гамма- линии ^{210}Pb ($E_\gamma = 46,5$ кэВ, выход 4 %). Проблемы, связанные с низкой энергией и низким выходом гамма- квантов ^{210}Pb , преодолеваются использованием планарных германиевых детекторов и детекторов типа «кристалл с колодцем», которые сейчас доступны. Гамма- спектрометр для измерения активности ^{210}Pb должен быть низкофоновым и иметь хорошее энергетическое разрешение (**рисунок 3**). Кроме того, для получения корректных результатов необходимо использовать соответствующий математический аппарат, анализирующий сложный гамма- спектр [27, 28].

Основная проблема этого метода – необходимость учета самоослабления, поскольку для низкоэнергетических гамма- квантов коэффициент ослабления сильно зависит от химического состава пробы. Для решения этой задачи применяют стандартные материалы, близкие по составу к анализируемой пробе, внешнюю стандартизацию, метод Монте – Карло [29, 30]. Стандартный образец или приобретают готовый, или приготавливают на основе образцового радиоактивного раствора.

Проведены исследования по сравнению возможностей гамма- спектрометрии и альфа- спектрометрии на примере анализа седиментов [8]. Альфа- спектрометрический метод (по ^{210}Po) выбран в качестве контрольного как наиболее точный. Пробу хранили более года в герметичном контейнере для установления радиоактивного равновесия. ^{210}Po определяли из 1 – 2 г с меткой ^{208}Po по обычной схеме после спонтанного осаждения на никелевом диске. Активный осадок измерялся на альфа- спектрометре в течение 24 часов.

Гамма- спектрометрическое определение ^{210}Pb в этих же пробах выполняли на HPGe спектрометре со свинцовой защитой (10 см), имеющем следующие характеристики: 25 % эффективность, разрешение для 1,33 МэВ (^{60}Co) – 1,9 кэВ, суммарный фон в диапазоне 25 кэВ – 2 МэВ равен $1,5 \text{ с}^{-1}$. В этом методе навеску пробы 20,9 г в чашке Петри помещали прямо на детектор и измеряли также 24 часа. В качестве стандарта выбран сертифицированный стандартный материал подходящего химического состава, очень низкой радиоактивности, содержащий известные количества урана, тория, калия. Этот материал имел плотность и абсорбционные характеристики гамма- излучения идентичные седиментам.

Полученные результаты свидетельствуют, что гамма- спектрометрический метод не уступает по точности альфа- спектрометрическому. Коэффициенты вариации в двух разных методах одинаковые, средние значения 11,8 % (альфа- метод) и 12,9 % (гамма- метод). Причем они получены при анализе проб с низким содержанием ^{210}Pb . Систематическое расхождение между методами можно отнести на счет разницы стандартов.

Гамма- спектрометрический метод применяется не только в инструментальном варианте. ^{210}Pb , выделенный из пробы на каком либо носителе, также может быть измерен на гамма- спектрометре. Например, таким способом определяли ^{210}Pb в минеральном сырье после радиохимической очистки экстракцией и соосаждением с PbCrO_4 [31]; после концентрирования на специальном диске (Empore chelating resin disk) определяли по низкоэнергетическому фотонному излучению содержание ^{210}Pb в воде [32].

Навески проб для гамма- спектрометрического анализа могут быть различными – от 1 г [33] до 100 г [27], в зависимости от ожидаемой активности ^{210}Pb , требуемой точности и времени, которым располагает исследователь.

Жидкостной сцинтилляционный (ЖС) метод в настоящее время особенно интересен для аналитической практики. Это связано в первую очередь с высокой эффективностью регистрации бета- излучения, в том числе низкоэнергетического. ЖС-техника позволяет измерять непосредственно ^{210}Pb , не тратя времени на накопление дочерних радионуклидов (**рисунок 4**). Кроме того, возможно одновременное определение ^{210}Pb , ^{210}Po и ^{210}Bi .

Разработан метод селективного выделения и прямого количественного определения ^{210}Po и ^{210}Pb в различных природных матрицах, использующий смолу Sr-resin (Eichrom Technologies, Darien, IL) [7]. К пробе (300 – 700 мг) прибавляют 160 мБк трассера ^{208}Po и 35 мг носителя Pb^{2+} в виде нитрата. После микроволнового разложения смесь кислот и растворения в 2 М HCl осуществляется разделение на колонке, заполненной 3 г Sr-resin. Примеси удаляются промыва-

нием смолы 2 М HCl, после чего фракция Po элюируется 60 см³ 6 М HNO₃, а фракция Pb - 60 см³ 6 М HCl. После этого следует осаждение оксалата свинца при pH = 3, который взвешивается для расчета выхода. Осадок оксалата растворяется в 1 см³ 6 М HNO₃, смешивается со сцинтилляционным коктейлем и измеряется на жидкостном сцинтилляционном спектрометре (ЖСС). Активность ²¹⁰Pb рассчитывают с коррекцией на вклад в его энергетическое окно низкоэнергетической части спектра ²¹⁰Pb, используя метод двух энергий (the double energy method).

Фракция, содержащая ²¹⁰Po, выпаривается, сухой остаток растворяется в HCl, и полоний осаждается на серебряном диске при pH = 1, время осаждения 90 минут. Подготовленный счетный образец измеряется на альфа- спектрометре 24 часа. Найдено, что МДА для ²¹⁰Pb при использовании ЖСС равен 24 Бк/кг, в то время как МДА для ²¹⁰Po при измерении на полупроводниковом альфа- спектрометре равен 0,28 Бк/кг.

Подобная радиохимическая процедура выполнялась и в работе [9]. Она также предназначена для анализа природных проб разного состава. Твердые пробы разлагаются кислотным выщелачиванием, водные предварительно концентрируются. Часть раствора, меченая ²⁰⁹Po, идет на альфа- спектрометрическое определение ²¹⁰Po после бестокового осаждения на никелевом диске. Из другой части извлекается ²¹⁰Pb с помощью анионообменной смолы (седименты) или жидкостной экстракцией (водные пробы). Окончательно ²¹⁰Pb выделяется в виде оксалата свинца, по весу которого находят химический выход. Активность ²¹⁰Pb определяется на жидкостном сцинтилляционном счетчике. Средние выходы ²¹⁰Pb и ²¹⁰Po (70 ± 12 % и 77 ± 8 % соответственно) для седиментов, и (70 ± 10 % и 81 ± 7 %) для воды.

Экстракция полония триоктиламином из раствора 3 М H₂SO₄, содержащего до 1 М NaCl, позволяет отделить его от урана, тория, плутония из объема до 250 см³ для анализа методом жидкостной сцинтилляции с отсечением электронов (with photon electron rejection) [4].

Характеристики ЖСС- метода улучшены с помощью альфа- бета дискриминации. Предел определения при времени измерения 1000 минут и объеме пробы 200 см³ составляет менее 1 мБк/дм³. Метод использовался для определения содержания полония в бесцветных растворах и пробах окружающей среды. Ограничения метода связаны с эффектом гашения окрашенных растворов.

Вместо гравиметрического метода контроля выхода ²¹⁰Pb и ²¹⁰Po по стабильным изотопам можно применять радиоактивные трассеры [37, 38]. Этот прием использован в методике определения всех трех радионуклидов в морской воде [37]. Методом ЖСС оценивали уровень активности ²¹⁰Pb и ²¹⁰Po, в то время как ²¹⁰Po измеряли на альфа- спектрометре. При этом использовали следующие трассеры: для ²¹⁰Pb – ²¹²Pb, выделенный из «старой» ториевой соли; для ²¹⁰Pb – ²⁰⁷Pb и для ²¹⁰Po – ²⁰⁸Po.

Методика достаточно сложная, предусматривает предварительную очистку от железа экстракцией диизопропиловым эфиром и последующее разделение на отдельные фракции радионуклидов на колонке со смолой Eichrom Sr-resin. Кроме того, необходимо периодически выделять трассер ²¹²Pb, поскольку это короткоживущий изотоп с периодом полураспада 10,6 часов. Другим неудобством является то, что выход ²¹⁰Pb, ²¹⁰Po рассчитывают по гамма- излучающим трассерам после дополнительного измерения препаратов на гамма- спектрометре. Предел определения составляет 0,32 – 0,34 мБк/дм³ (²¹⁰Pb и ²¹⁰Po) и 0,004 мБк/дм³ (²¹⁰Po).

Продолжительность анализа составляет 10 дней.

Заключение

Обзор и анализ современных методов позволяет сделать вывод, что для массовых рутинных определений в сфере радиационного контроля ²¹⁰Po и ²¹⁰Pb в природных и техногенных объектах наиболее простым и доступным способом является вариант приготовления счетного образца одновременным спонтанным осаждением ²¹⁰Po и ²¹⁰Pb на стальную или медную подложки с последующими радиометрическими измерениями на серийных низкофоновых альфа- бета- радиометрах.

В случае изотопно-геохимических и радиозоологических исследований, изучения миграционных характеристик и процессов перераспределения ²¹⁰Po и ²¹⁰Pb в объектах окружающей среды (горные породы, почвы, растения, природные воды) целесообразно

использовать методы с максимальной чувствительностью, в частности, с применением сложной прецизионной аппаратуры для гамма- спектрометрического или жидкостного сцинтилляционного анализа.

Авторы благодарны кандидату геол.-мин. наук А.В. Стародубову за техническую поддержку.

Литература

1. Ампелогова Н.И. Радиохимия полония / М., Атомиздат, 1976. - 144 с.
2. De Boeck R., Adams F., Hoste J. Determination of Po-210 in Pb // J. of Radioanalyt. Chem. 1968, V.1, № 5. - 397 p.
3. Chen, Hou Q., X., Dahlgaard H., Nielsen S.P. and Aarkrog A. A rapid method for the separation of ^{210}Po from ^{210}Pb by ТЮА extraction // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, V. 249, № 3, 2001, pp. 587-593.
4. Veronneau C., Aupiais J. and Dacheux N. Selective determination of polonium by photon electron rejecting alpha liquid scintillation (PERALSB® System) // Analytica Chimica Acta. V. 415, Issues 1-2, 2000, pp. 229-238.
5. Qingjiang Chen, Asker Aarkrog, Sven P. Nielsen et all, Procedures for Determination of Pu (239, 240), Am-241, Np-237, U (234, 238), Th (228, 230, 232), Tc-99 and Pb-210-Po-210 in Environmental // Materials Ris. National Laboratory, 2001, 33, p., ISBN 87-550-2966-3, http://www.risoe.dtu.dk/Risoe_dk/Home/Knowledge_base/publications/Reports/risr-1263.aspx.
6. Сборник методик по определению естественных радиоактивных элементов в почве, растениях, воде и воздухе / М., 1972. - С. 40-49.
7. El Afifi E.M. and Borai E.H. Performance Characteristics of Sequential Separation and Quantification of Lead-210 and Polonium-210 by Ion Exchange Chromatography and Nuclear Spectrometric Measurements // J. Environ Qual. 35, 568 - 574 (2006).
8. Tanner P.A., Pan S.M., Mao S.Y., Yu K.N. Гамма-Ray spectrometric and alpha-counting method comparison for the determination of Pb-210 in estuarine sediments // Appl. Spectrosc., 2000, 54, № 10, pp. 1443-1446.
9. Perez Sanchez D., Martin Sanchez A. and Jurado Vargas M. Pb-210 and Po-210 determination in environmental samples using liquid scintillation counting and alpha spectrometry // Czechoslovak Journal of Physics, 2003, v. 53, suppl.1, pp. A25-A30.
10. Guogang Jia, Belli M., Blasi M. et all. Determination of Pb-210 and Po-210 in mineral and biological environmental samples // J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001, v. 247, № 3, pp.491-499.
11. Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах окружающей среды. Под ред. А.Н. Марья и А.С. Зыковой. - М., 1980.
12. Benedik L., Vrecek P. Determination of Pd-210 and Po-210 in environmental samples // Acta Chimica Slovenica, 2001, vol. 48, pp. 199-213.
13. Richard L. Blanchard. Rapid determination of Pb-210 and Po-210 in environmental samples by Ni deposition // Anal. Chem., 1966, v. 2, pp. 189-192.
14. Малышев В.И., Бахур А.Е., Мануилова Л.И. и др. Методика выполнения измерений удельной активности полония-210 и свинца-210 в пробах почв альфа- бета- радиометрическим методом с радиохимической подготовкой. Свидетельство об аттестации № 49090.3Н621 ЦМИИ ГНМЦ ВНИИФТРИ Госстандарта РФ; Свидетельство НСАМ № 431-ЯФ. Утверждена Директором ЦМИИ ГНМЦ ВНИИФТРИ Госстандарта РФ; Утверждена Председателем НСАМ МПР России. - М., ФГУП ВИМС, 2001.
15. Малышев В.И., Бахур А.Е., Мануилова Л.И. и др. Методика выполнения измерений объемной активности полония-210 и свинца-210 в пробах природных вод альфа- бета- радиометрическим методом с радиохимической подготовкой. Свидетельство об аттестации № 49090.3Н618 ЦМИИ ГНМЦ ВНИИФТРИ Госстандарта РФ; Свидетельство НСАМ № 396-ЯФ. Утверждена Директором ЦМИИ ГНМЦ ВНИИФТРИ Госстандарта РФ; утверждена Председателем НСАМ МПР России. - М., ФГУП ВИМС, 2001.
16. Бахур А.Е., Мануилова Л.И., и др. Методика выполнения измерений объемной активности полония-210 и свинца-210 в сточных технологических водах альфа- бета- радиометрическим методом с радиохимической подготовкой. Свидетельство об аттестации № SARC 13.1.006-2005 ФГУП ВНИИФТРИ ФА «Ростехрегулирование». Утверждена Директором ЦМИИ ФГУП «ВНИИФТРИ». - М., ФГУП ВИМС, 2005.
17. Бахур А.Е., Мануилова Л.И., и др. Методика выполнения измерений объемной активности полония-210 и свинца-210 в пробах грунтовых вод из режимных и наблюдательных скважин и осветленных вод хвостохранилища альфа-бета- радиометрическим методом с радиохимической подготовкой. Свидетельство об аттестации № 40090.7Ж598 ЦМИИ ФГУП «ВНИИФТРИ» ФА «Ростехрегулирование». Утверждена Директором ЦМИИ ФГУП «ВНИИФТРИ». - М., ФГУП ВИМС, 2007.
18. Analysis: Pb-210 in water. www.tracerlab.com/cataloge/documents/pdf/pb-desc.pdf.
19. MacKenzie A.B. and Scott R.D. Recovery of Bi-210 и Po-210 with help of spontaneous adsorption on copper plate // Analyst, December, 1979, v. 104, pp. 1151-1158.
20. Flynn W. Determination of low levels of Po-210 in environmental materials // Analyt. Chim. Acta, 1968, v. 43, № 2, p. 1447.
21. Руководство по методам контроля за радиоактивностью окружающей среды. Под редакцией Соболева И.А., Беляева Е.Н. - М., Медицина, 2002. - 203 с.

22. Holzman R.B. Determination of Po-210 и Pb-210 in biological materials and environment samples // J. of Radioanal. And Nuclear Chem. Art., 1987, v. 115, № 1, pp. 59-70.
23. Бэгнал К. Химия редких радиоактивных элементов. Полоний-актиний / М., Изд-во иностранной литературы, 1960. - 256 с.
24. Wickenden D.A., Toole J. Low-level analysis of lead-210 in waters via bismuth-210 measurement // Sci. Total Environ., 1995, 173-174, pp. 117-123.
25. Al-Marri S., Hamwi A. and Mikhallaty H. // Radiochemical determination of lead-210 in environmental water samples using Cerenkov counting // J.of Radioanal. and Nucl. Chem., 1997, v. 219, № 1, pp. 73-75.
26. Peck G.A., Smithand J.D., Cooper M.B. Enhanced counting efficiency of Cherenkov radiation from bismuth-210 // J. of Radioanal. and Nucl. Chem., 1998, v. 238, № 1-2.
27. Сапожников Ю.А. Радиоактивность окружающей среды / М., Бином. Лаборатория знаний, 2006. - 286 с.
28. Quintana B., Bvarez-Iglesias P., Santamagna R. et all. Low-level gamma spectrometry for pollution assessment in San Simyn Bay // J. of Physics: Conference Series, 2006, V. 41, Issue 1, pp. 400-407.
29. Kunzendorf H. A practical approach for self-absorption correction in Pb-210 gamma-spectrometric dating // J. Radioanal. and Nucl. Chem. Art., 1996, 204, № 1, pp. 23-31.
30. Realo, Enn; Isakar, Kadri. Efficiency calibration in gamma spectrometry of 210-Pb using Monte Carlo methods. Issue Date: 2006, <http://dspace.utlib.ee/dspace/handle/10062/855/>.
31. Andru Lagerwaard and Joost R. W. Woittiez. Procedure for the determination of Pb-210 in phosphate ore, gypsum and phosphoric acid by radiochemical separation and gamma-ray spectrometry // Analyst, 1994, 119, pp. 1421-1425.
32. Koike Yuya, Sato Jun, Nakamura Toshihiro. Gamma-ray spectrometry of 210Pb in rainwater using preconcentration with iminodiacetate extraction disk Gamma-ray spectrometry of Pb-210 in rainwater using preconcentration with iminodiacetate extraction. Bunseki Kagaku, 2004, v. 53, № 12, pp.1469-1473.
33. Sikorski J. and Bluszcz A. Testing applicability of Pb-210 method to date sediments of human-made lake Kozlova Gora // J. on Methods and Appl. of Absolute Chronology, 2003, v. 22, pp. 63-66.
34. Joshi S.R. Nondestructive determination of lead-210 and radium-226 in sediments by direct photon analysis // J. of Radioanal. and Nucl. Chem., 1987, v. 116, № 1, pp. 169-182.
35. Momoshima N., Takashima Y., Koike M. et all. Simultaneous determination of Bi-210 and Po-210 on pine needles by solvent extraction and liquid scintillation counting // J. of Radioanal. and Nuclear Chem., 1994, v.177, № 2, pp. 219-228.
36. Kim Y.J., Kim C.K., and Lee J.Y. Simultaneous determination of Ra-226 and Pb-210 in ground water and soil samples by using the liquid scintillation counting–suspension gel method // Appl. Radiat. Isot., 2001, 54, pp. 275-281.
37. Beggan C., Cook G.T., Mackenzie A.B. Time-efficient method for the determination of Pb-210, Bi-210, Po-210 activities in seawater using scintillation spectrometry // Analyt. Chem., 2002, 74, pp.671-677.
38. Blinova O., Aliev R., Sapozhnikov Y. New simplified technique for determination of lead-210 in environmental samples using Bi-212 as tracer of chemical yield / Recent Advances in Multidisciplinary Applied Physics, 2005, pp. 849-851.
39. Salonen L. Alpha/beta liquid scintillation spectrometry in surveying finnish groundwater samples // Radiochemistry, 2006, v. 48, № 6, pp. 606-612.
40. Laiviere D., Reiber K.M., Evans R.D., Cornet R.J. Determination of Pb-210 at ultra-trace levels in water by ICP-MS // Anal. Chim.Acta, 2005, v. 549, № 1-2, pp.188-196.
41. Jump R., McKibbin T., Burns D. Sequential separation and analysis of Sr-90 and Pb-210: Abstr. 38th Rocky Mount. Conf. Anal. Chem., Denver, Colo, 1996, ICP Inf. Newslett., 1996, 22, № 6, p. 404.
42. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Спиваков Б.Я., Рожкова Л.С. Концентрирование радионуклидов цезия, церия, кобальта, висмута и свинца методом твердофазной экстракции // Журнал аналитической химии, 2001, 56, № 3. - С. 272-276.
43. Tokieda Takauki J., Narita Nisashi. Sequential and rapid determination of Po-210, Bi-210 and Pb-210 in natural waters / Talanta, v. 41, № 12, pp. 2079-2085. <http://jeq.scijournal.org/cgi/content/full/35/2/568>.
44. Булдаков Л.А. Радиоактивные вещества и человек. М.: Энергоатомиздат, 1990. – 160 с.
45. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества / В.А. Баженов, Л.А. Булдаков, И.Я. Василенко и др. / Под ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.
46. Ермолаева-Маковская А.П., Литвер Б.Я. Свинец-210 и полоний-210 в биосфере. – М.: Атомиздат, 1978. – С. 160.
47. Ершова З.В., Волгин А.Г. Полоний и его применение. – М.: Атомиздат, 1974. – 232 с.
48. Искра А.А., Бахуров В.Г. Естественные радионуклиды в биосфере. – М.: Энергоиздат, 1981. – 124 с.
49. Моисеев А.А., Иванов В.И. Справочник по дозиметрии и радиационной гигиене. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 252 с.