

**Методичні рекомендації
«Визначення питомої активності тритію в пробах води»**

I. Загальні положення

1. Ці Методичні рекомендації призначено для фахівців Державної установи «Центр громадського здоров'я Міністерства охорони здоров'я України», обласних (міських) центрів контролю та профілактики хвороб Міністерства охорони здоров'я України, закладів охорони здоров'я, науково-дослідних та інших організацій/установ, які можуть використовувати результати досліджень проб води на вміст тритію та/або проводити вимірювання питомої активності тритію у воді.

2. В цих Методичних рекомендаціях викладено вимоги та алгоритм дій щодо здійснення вимірювань питомої активності тритію у воді, призначеній для споживання людиною.

3. У цих Методичних рекомендаціях терміни та визначення вживаються в такому значенні:

віала – стандартизована пляшечка (флакон), призначена для вимірювань методом на основі РСЛ;

водозмішуваний сцинтилятор – рідка сцинтиляційна суміш, яка добре змішується з водою, призначена для вимірювань проб води або водних розчинів;

ДПР радону – дочірні продукти розпаду радону;

ізопне фракціонування – фізико-хімічна поведінка ізотопів, пов'язана з їх різною атомною масою;

концентрація тритію – див. питома активність тритію;

«крива гасіння» – крива, яка показує залежність ефективності та або фону РС спектрометра від параметра зовнішнього стандарту;

МДА – мінімально детектована активність – поріг чутливості приладу, тобто найменша величина активності, яка з певною імовірністю перевищує фоновий рівень вимірювальної системи. МДА залежить від технічних

характеристик вимірювального обладнання, маси проби, тривалості вимірювання тощо;

питома активність тритію – активність тритію на 1 л води. Одиниця виміру – бекерель на л (Бк/л);

РСЛ – рідинно-сцинтиляційне лічення;

РС – рідинно-сцинтиляційний (рідкий сцинтилятор);

третій (^3H) – радіоактивний ізотоп водню. Може мати як природне, так і штучне походження, є джерелом бета-випромінювання;

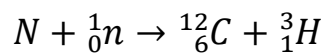
третієва одиниця (TU) – один атом тритію на 10^{18} атомів водню, що для води відповідає активності 0,118 Бк / л;

FOM – Figure of merit (показник якості радіометричних вимірювань) – характеристика конкретного приладу за певних умов використання;

PerkinElmer inc – транснаціональна корпорація, виробник обладнання і витратних матеріалів, зокрема для РСЛ.

II. Методи дослідження активності тритію

1. Тритій (^3H) – радіоактивний ізотоп водню. Період напіврозпаду тритію складає 4500 днів. ^3H є м'яким бета-випромінювачем з максимальною енергією 18,6 Кев. Природна компонента тритію генерується у верхніх шарах атмосфери під дією космічних нейтронів переважно за реакцією:



Окислюючись, тритій утворює оксиди НТО і T_2O , які зумовлюють деяку фонову величину питомої активності тритію у поверхневих водах на рівні приблизно 0,1 – 1,2 Бк / л. Ядерні випробування в атмосфері додали понад 500 кг ($1,5 \cdot 10^{20}$ Бк) тритію, що призвело до зростання його кількості у опадах подекуди до кількох тисяч бекерель на літр. Завдяки глобальному обігу води і радіоактивному розпаду з часом рівень тритію у довкіллі зменшився і на сьогодні несуттєво відрізняється від фонового. Основним сучасним джерелом постійного надходження тритію в довкілля є викиди АЕС. Було підраховано, що тритій на атомних електростанціях за останні 30 років утворюється зі швидкістю приблизно 0,08 кг / рік, що лише трохи менше, ніж швидкість його природного утворення (0,15 кг / р. – 0,2 кг / р.).

2. Тритій може створювати внутрішнє радіаційне опромінення і несе відповідні ризики для здоров'я людей у тих випадках, коли він вдихається, проковтується або проникає через шкіру. Можливе опромінення тритієм населення пов'язане переважно з викидами АЕС, сховищ радіоактивних відходів тощо. Через ризик отримання додаткових доз опромінення тритієм населення, яке проживає поблизу працюючих об'єктів атомної енергетики, його моніторинг у навколишньому середовищі навколо ядерних установок є важливим. Зокрема, вміст тритію у питній воді вимагають контролювати

європейські стандарти. Серед інших параметричних значень - індикативної дози та концентрації радону в питній воді - Директива 2013/51/Євратом встановлює параметричне значення тритію - 100 Бк /л.

3. Викиди тритію у формі газу контролюють поблизу джерел цих викидів, зокрема АЕС, інших ядерних установок. У довкіллі тритій контролюють у вигляді води або водяної пари. В організмах рослин та або тварин тритій існує у складі води та органічних речовин (ОВТ – organically bound tritium). Ці два компоненти тритію розглядаються окремо, адже вони мають різну поведінку в організмі, завдяки чому формують різні дозові коефіцієнти. Переважна більшість досліджень тритію стосується його питомої активності у воді. Тритій поводить у воді як водень, тому вода є найзручнішою формою для його досліджень.

4. Найбільш поширеними методами визначення питомої активності ^3H у воді є метод газового лічення і метод рідинно-сцинтиляційного лічення. З огляду на наявні завдання визначення тритію у воді та доступність і практичність застосування обладнання переваги має саме метод рідинно-сцинтиляційного лічення. Відомо, що в рідинно-сцинтиляційному ліченні ефективність реєстрації тритію відрізняється для водних і для органічних проб: для органічних проб вона значно вища, тому дослідження тритію в органічних розчинниках може розглядатися за потреби вимірювань низьких і надзвичайно низьких рівнів тритію. Найбільш зручним є використання бензолу – його приготування з досліджуваної води, очистка і проведення вимірювань добре налагоджені у світі.

5. У процесі підготовки до вимірювань проби води потребують дистиляції, у ході якої вода очищується від забруднень - інших радіонуклідів та домішок – хімічних та / або кольорових, які змінюють оптичні властивості проби та впливають на ефективність реєстрації. Забруднення деяких видів водних проб заважає проводити вимірювання, коли прийнятне очищення від домішок ускладнене або неможливе. У таких випадках використовують перетворення води в бензол і наступне вимірювання бензолу.

6. Для розрахунку активності тритію в зразках води використовують інтенсивність лічення на певній ділянці спектру – у «вікні», що дає можливість оптимізувати ефективність та фон для розрахунку, а використання декількох «вікон» - гарантує впевненість у тому, що інтенсивність лічення на ділянці спектру зумовлена саме тритієм. Вимірювання проводять за певних умов, які стандартизують: матеріал пляшечки, її об'єм, вид сцинтиляційної суміші, об'єм проби, співвідношення об'єму проби до РС суміші.

7. Визначення низьких рівнів питомої активності тритію, які нерідко є характерними для об'єктів навколишнього середовища, вимагає підвищення чутливості методів вимірювань. Для цього, до прикладу, використовують

електролітичне збагачення. Відповідне обладнання дозволяє досягти концентрування до 20 - 50 разів. Відтворюваність коефіцієнта збагачення проби залежить як від елементів обладнання, так і від хімічного складу води. Оптимальним є підхід, коли рішення про використання збагачення для пограничних проб може бути на користь використання методу без ізотопного збагачення з огляду на досягну достовірність.

8. Методи збагачення, незважаючи на їх широке використання, не є безальтернативними: застосовують також метод вимірювань тритію з перетворенням проби води в бензол з наступним використанням рідинно-сцинтиляційного лічення бензолу. Бензольний метод використовують досить давно, а його модифікація з використанням сучасного спектрометричного РС спектрометра відкрила можливість застосування для вимірювання низьких рівнів тритію.

9. Для визначення питомої активності тритію у воді прямим методом необхідне наступне обладнання та матеріали:

- рідинний сцинтиляційний альфа-бета спектрометр типу "Quantulus 1220TM" фірми PerkinElmer або прилади, близькі за параметрами;
- сцинтиляційні суміші Optiphase Hisave 3, Optiphase TriSafe фірми PerkinElmer, або їх аналогів, що відповідають міжнародному стандарту ISO 9001;
- одноразові пластикові пляшечки ємністю 20 мл (рис. 1, перша праворуч);
- стандартні радіоактивні розчини.



Рисунок 1 – Віали, які використовують у методі на основі РСЛ (зліва направо): 3мл, 3V, 7мл, 7V, 20мл"TF", 20мл"PL"

Послідовність підготовки проби води до вимірювання тритію прямим методом наступна:

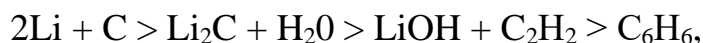
- 1) провести дистилювання проби води для отримання 10 - 20 мл;
- 2) внести 8 мл дистильованої проби у пластикову віалу об'ємом 20 мл;
- 3) додати 12 мл сцинтиляційної рідини для водних проб, ретельно струсити віалу.

Після підготовки та відстоювання у темному місці протягом декількох годин проба готова до вимірювання.

10. Калібрування чутливості вимірювального приладу проводять за допомогою стандартного радіоактивного розчину на основі тритієвої води з похибкою питомої активності, що не перевищує 3 %, або спеціального калібрувального набору H3-W від PerkinElmer з похибкою не гірше 1 %. Останній особливо зручний для підготовки «кривої гасіння». Мінімальна детектована активність вимірювання тритію дорівнює 1,1 Бк / л для часу вимірювання проб 500 хв. При дослідженні відносно високих рівнів питомої активності тритію (вище 20 Бк / л) є можливість вимірювання зразків без їх попередньої дистиляції, як це запропонував Schönhofer.

11. Стандартизована конфігурація РС спектрометра Quantulus 1220™ має 3 «вікна» для розрахунків, в той час, коли в модифікованій розширеній конфігурації використано 6 «вікон». Коливання ефективності реєстрації і фону, які пов'язані з присутністю в пробі домішок, враховують «криві гасіння».

12. Ефективність реєстрації низькоенергетичного бета- випромінювача, яким є тритій, істотно вища в органічній пробі. При підготовці проб води для вимірювання вмісту тритію, особливо коли це стосується вимірювання низькоактивних проб, існує альтернативний спосіб, який полягає в попередньому перетворенні досліджуваної води в бензол (C₆H₆). При цьому, на відміну від РС дослідження радіовуглецю, для якого підготовка проб включає процес синтезу карбіду літію, синтез ацетилену, синтез бензолу за ланцюгом:



у випадку використання бензольного методу для вимірювань тритію в технології може використовуватися промисловий карбід кальцію, у випадку, коли його технічні характеристики задовольняють вимогам, відповідно:



У цьому випадку з процесу виключається блок високотемпературного синтезу карбіду літію Li₂C, а використання карбіду кальцію та його гідроліз проводиться без надлишку води. Зазначимо, що крім витрат праці і відносної складності процесів синтезу бензолу, бензольний метод має недолік - ізотопне фракціонування або збіднення проб, що, за даними літератури, може сягати 25 %.

13. Для підготовки проб води у формі бензолу застосовують сучасне хімічне устаткування, яке традиційно використовується для проб бензолу в радіовуглецевих дослідженнях. При дослідженнях тритію не виконують синтез карбїду літію, адже тут це зайва операція, яка накладає жорсткі умови на якість матеріалів літію і вуглецю (графіту), які потрібні для синтезу карбїду. Отже є можливість використовувати технічний карбїд, що має відому паспортну продуктивність по ацетилену, наприклад, 300 – 310 л / кг.

14. Для визначення питомої активності тритію у воді методом переведення води у бензол необхідне наступне обладнання та матеріали:

- рідинний сцинтиляційний альфа-бета спектрометр типу "Quantulus 1220TM" фірми PerkinElmer або прилади, близькі за параметрами;
- бензольна лінія - установка для синтезу бензолу у складі: гідролізатор, модуль синтезу бензолу, модуль сублімації;
- вакуумний насос;
- муфельна піч;
- каталізатор;
- карбїд кальцію (промисловий);
- термос;
- азот рідкий;
- скляний стакан;
- сцинтиляційні суміші у складі: розчинник - бензол та сцинтилятори PPO (4 г / л) плюс POPOP (0,1 г / л) або Butyl-PBD (5 г / л). Для зручності готуються концентровані суміші, які містять в 10 разів вищу концентрацію сцинтиляторів;
- тефлонові пляшечки ємністю 7 мл, (рис. 1, третя ліворуч);
- стандартні радіоактивні розчини (³H).

15. Послідовність дій при отриманні бензолу із проби води наступна:

- 1) увімкнути муфельну піч і активувати каталізатор за температури 600 °С протягом години (муфель тримати ввімкненим протягом всього часу роботи з пробами);
- 2) порцію карбїду кальцію (30 г) розмістити в металевому реакторі, реактор під'єднати до гідролізатора, вакуумувати модуль;
- 3) під скляну ємність для прийому ацетилену піднести термос з рідким азотом;
- 4) внести 150 – 200 мл досліджуваної проби води в скляний стакан, опустити в нього забірний шланг гідролізатора;
- 5) запустити в гідролізатор 50 - 100 мл проби для початку синтезу ацетилену;
- 6) підтримувати в гідролізаторі тиск на рівні 0,5 атм., згодом при зниженні швидкості реакції додати в гідролізатор 100 – 50 мл проби води;
- 7) після завершення синтезу ацетилену перенести його в наступну скляну ємність (меншого об'єму);

8) взяти порцію активованого каталізатора (25 - 30 г) і розмістити в скляній ємності, яку підключити до модуля синтезу і вакуумувати його;

9) після 10 хвилин охолодження розпочати подачу ацетилену на каталізатор, ємність з каталізатором охолоджувати для чого піднести стакан з водою;

10) за потреби регулювати тиск в модулі синтезу бензолу на рівні 0,5 – 0,8 атм.;

11) після завершення синтезу бензолу перенести його до попередньої скляної ємності, для чого до неї піднести ємність з рідким азотом, а ємність з каталізатором нагрівати протягом 20 – 30 хв за температури до 200 °С;

12) від'єднати ємність з бензолом від модуля синтезу, розморозити бензол, додати до нього декілька крапель сірчаної кислоти та закрити тefлоновою кришкою і залишити для очистки до наступного дня;

13) очистити бензол шляхом перенесення в іншу суху ємність за допомогою сублімаційного модуля;

14) заповнити бензолом тefлонову віалу на 9/10 об'єму (за наявності), додати 1/10 об'єму тefлонової віали концентрованого скінтілятора, за потреби додати фоновий бензол, таким чином, щоб використати повний об'єм віали.

Після підготовки та відстоювання у темному місці протягом декількох годин проба готова до вимірювання.

III. Вимірювання проб

1. При вимірюванні водних зразків рекомендується застосування оптимізованої конфігурації вимірювального приладу, рекомендовану Taylor.

На додаток до стандартизованої конфігурації спектрометра Quantulus 1220™, яка використовує три «вікна», запропонована оптимізована наступна конфігурація налаштувань приладу:

- поріг дискримінації низький (L);
- компаратор амплітуди імпульсу (PAC = 256);
- компаратор тривалості імпульсу (PSA = 15).

Така конфігурація налаштувань дає істотне придушення високоенергетичного випромінювання при незначному послабленні м'якого випромінювання (тритію).

2. Час вимірювання проби залежить від активності та мети вимірювань і може складати від кількох хвилин до кільканадцяти годин. Для обробки спектрів використовується віконний метод.

3. При виконанні розрахунків активності тритію в зразках для кожного «вікна» використовують відповідні «криві гасіння» для ефективності реєстрації і величини фону.

4. Важливою характеристикою приладу, яка впливає на кінцевий результат вимірювання, є показник ефективності реєстрації. Зазвичай ефективність визначається за методом внутрішнього стандарту із застосуванням, наприклад, зразків: H3-O і H3-W виробництва PerkinElmer. Для визначення величини ефекту ізотопного фракціонування проводять вимірювання калібрувального зразка води і калібрувального зразка бензолу, синтезованого відповідно з тієї ж води. При вимірюванні радіоактивності бензолу як легкої сполуки доцільно використовувати тефлонові віали (Рис. 1, 3мл, 3V, 7мл, 7V, 20мл "TF"). Показник якості радіометричних вимірювань для тритію (FOM - figure of merit) показує, що найоптимальнішими є віали V3 і V7.

5. При визначенні низьких рівнів тритію важливе значення має величина МДА. Для отримання якомога нижчого її значення варто застосувати 20 мл віали, які вміщують максимальну масу проби. Принципово, що лише 20 мл віали дають перевагу щодо значення МДА по відношенню до методу прямого вимірювання тритію в зразках води. За необхідності вимірювань тритію в пробах, що містять інші радіонукліди, або в тих, що мають значне забруднення, доцільно обмежитися використанням бензольного методу з 7 мл віалами.

6. При використанні бензольного методу для калібрування рекомендується використовувати калібрований водний розчин, з якого приготувати калібрувальну пробу бензолу.

7. Багато фізико-хімічних процесів ведуть до ізотопного фракціонування хімічних елементів. Цей чинник має негативну рису - у процесі синтезу бензолу відбувається збіднення тритію в зразку. Як повідомляється, у процесі синтезу з карбіду кальцію фракціонування досягає 25 %. При спробах проводити синтез із карбіду літію для синтезу бензолу одержано фракціонування від 43 % до 45 %, а для карбіду кальцію від 34 % до 35 %. Далі рекомендується проводити синтез в аналогічних умовах, наприклад, використовуючи 30 г карбіду і 150 г води.

IV. Використання бензольного методу

1. При використанні бензольного методу на основі рідинно-сцинтиляційного лічення для визначення питомої активності тритію слід пам'ятати, що в пробу води може бути присутній радон і його дочірні продукти розпаду. Бета-випромінювання ДПР радону вносить суттєвий вклад у реєстрацію тритію. Поява в пробах радону зумовлена наявністю радону в приміщеннях, а також високою його розчинністю в бензолі.

2. Для попередження потрапляння радону в пробу бензолу вміст радону в повітрі лабораторії знижують, що досягається застосуванням примусової вентиляції. Роботу в лабораторії рекомендується розпочинати не раніше ніж через 10 – 20 хв роботи вентиляції.

3. Для витіснення наявного в пробі радону і для поліпшення оптичної прозорості проб (підвищення ефективності лічення проб) традиційно використовують барботування аргоном. Встановлено, що очищення від радону досягається принаймні в 20 - 30 разів вже за 2 - 3 хв барботування від плавного потоку аргону. Інтенсивність очищення за всіх інших умов пропорційна втратам бензолу. При значних рівнях радону в бензолі оптимальний ступінь очищення досягається при втратах бензолу близько 3 %.

4. Очищення проб від радону дає можливість підвищити ефективність реєстрації і уникнути тривалої витримки проб для забезпечення повного розпаду радону і його ДПР, що істотно скорочує час обігу посуду (віали).

5. Для оцінки характеристик методу на основі бензолу їх порівнюють з характеристиками методу на основі водних проб, див. Таблиця 1, де наводяться характеристики для вимірювань бензолу для ряду наявних віал, виготовлених із тефлону, ємністю: 3 мл, 7 мл і 20 мл, а також, іншої форми так званих, V3 і V7. На підставі загальних вимог до вимірювань низьких рівнів радіоактивності та враховуючи дані, наведені в Таблиці 1 і Таблиці 2, найефективнішим є таке використання бензольного методу для досліджень тритію, коли у вимірювальну віалу поміщається максимальна кількість водню (тритію).

6. Проведені дослідження впливу характеристик віал на розмір проби, ефективність і фон реєстрації, як і визначення можливостей системи синтезу для виготовлення проб максимальної маси, дали можливість встановити, що у разі використання карбиду кальцію оптимально проводити синтез із співвідношенням 30 г карбиду і 150 г води (проба). Це дозволяє впродовж робочого дня одержати принаймні дві проби.

Таблиця 1 - Показники використання маси та об'єму зразка, маси кисню (O_2), водню (H), вуглецю (C) та досягнуті характеристики вимірювань для різних методів (віал) для вимірювань тритію

Віала	Проба маса, г	O_2/ C г	H, г	Відношення водню	Ефективність, Е	Фон	FOM	Об'єм
Вода								
20мл	8	7,11	0,89	1	0,197	0,75	517	8
Бензол								

V3	2,11	1,95	0,16	0,18	0,39	0,42	3550	0,39
3	2,69	2,48	0,21	0,23	0,22	0,27	1731	0,63
V7	5,2	4,8	0,4	0,45	0,40	0,40	3916	2,34
7	6,3	5,82	0,48	0,55	0,34	0,45	2579	3,43
20	15	13,85	1,15	1,30	0,37	0,86	1568	19,47

Таблиця 2 – Значення МДА у Бк / л та тритієвих одиницях (TU) для різних методів (віал) та часу вимірювань тритію

Віала	Час вимірювань, хв			Час вимірювань, хв		
	500	1000	2500	500	1000	2500
	МДА, Бк / л			МДА, TU		
20ml	1,23	0,87	0,55	10,4	7,4	4,65
V3	53,3	37,7	23,9	451,5	319,2	201,9
3	36,9	26,1	16,5	312,0	220,6	139,5
V7	3,4	2,4	1,5	28,7	20,3	12,8
7	2,35	1,7	1,05	19,9	14,1	8,9
20	0,22	0,16	0,10	1,9	1,34	0,85

7. Кожна така процедура синтезу може дати до 7,5 - 8,0 г бензолу. Цієї кількості цілком достатньо для проби, яку мають вимірювати в 7 мл віалі. При використанні 60 г карбиду (за потреби використання більшої маси проби) варто виконати синтез двічі з однієї і тієї ж проби води, а вимірювання проводити в 20 мл віалах. Альтернативою є використання системи синтезу, в якій ацетилен, отриманий з однієї проби води, використовується в двох модулях синтезу бензолу одночасно (паралельно).

8. Одна з проблем, що виникає при синтезуванні бензолу - це проблема «пам'яті» обладнання для синтезу бензолу, тобто переносу частини активності проби із попередньої до наступної. Величину ефекту «пам'яті» доцільно порівнювати з величиною питомої активності проби, потрібно знати її відносну величину, враховувати у розрахунках та шукати можливість її максимального зниження. Відмова від застосування очистки ацетилену в системі синтезу бензолу призводить до того, що «пам'ять» між двома послідовними аналізами при використанні алюмосилікатного ванадієвого каталізатора (при його багатократному використанні) складає 5%. У випадку запропонованого вище проведення двох послідовних синтезів для кожної проби досягається зменшення ефекту «пам'яті» до 2,5%. При використанні

хромового каталізатора величина ефекту «пам'яті» між двома послідовними синтезами не перевищує 1 %.

Таким чином, технічні обмеження використання ванадієвого каталізатора останнім часом спонукають до розширення використання хромового каталізатора, який має кращі показники з точки зору ефекту «пам'яті».

9. Неухильне дотримання лабораторіями вимог цих Методичних вказівок є запорукою належної якості даних, отриманих в процесі рутинних вимірювань. Для того, щоб лабораторія в процесі поточних вимірювань постійно отримувала надійні результати, необхідно виконувати відповідну програму процедур гарантій якості.

Процедура гарантії якості результатів вимірювань включає:

- вибір методу вимірювань;
- виконання умов підготовки проби;
- витримка проби перед вимірюванням;
- проведення декількох послідовних циклів вимірювань;
- оцінка статистичних показників і за необхідності виключення із розрахунків «промахів»;
- усереднити спектр і використати його для розрахунків.

В роботі лабораторії є доцільним щорічне порівняння результатів, отриманих на різних приладах, як за допомогою калібрувальних зразків, так і рутинних проб в широкому інтервалі активності.

10. Для дослідження питомої активності тритію у воді використовують методи рідинно-сцинтиляційного лічення на основі сучасного обладнання і сцинтиляційних сумішей.

Пріоритетним є використання прямого методу дослідження тритію у воді на основі РСЛ з використанням одноразового посуду.

За потреби вимірювань надзвичайно низьких рівнів тритію у воді використовують більш чутливі методи: проводять електролітичне збагачення водних проб або застосовують бензольний метод.

При дослідженні забруднених вод і різноманітних водних розчинів може бути доцільним використання бензольного методу.

11. При роботі в лабораторії з бензольним методом необхідно використовувати примусову вентиляцію - для мінімізації рівня радону в бензольній пробі та барботування проб аргоном - для підвищення ефективності реєстрації проби та її ефективного очищення від радону при незначній втраті маси проби.

Директор Департаменту
громадського здоров'я

Олексій ДАНИЛЕНКО