

## Физико-химические эффекты при альфа-спектрометрическом определении изотопов радия с использованием тонкослойных плоских сорбентов на основе диоксида марганца

\* **В.С. Семенищев, Е.Н. Ишимбаева, Е.И. Денисов, А.Ф. Никифоров**

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,

\*Адрес для переписки: Семенищев Владимир Сергеевич, E-mail: v.s.semenishchev@urfu.ru,  
vovius82@mail.ru

Поступила в редакцию 26 марта 2024 г., после доработки - 31 июля 2024 г.

Тонкослойные плоские сорбенты на основе диоксида марганца на полимерных пленках, позволяющие совмещать в одну стадию выделение радия и формирование тонкого счетного образца, используют в альфа-спектрометрическом определении изотопов радия. В работе было исследовано применение таких сорбентов, синтезированных на пленках полиэтилена и триацетатцеллюлозы (ТАЦ). Было показано, что в случае сорбента  $MnO_2$ -ТАЦ со сплошным слоем диоксида марганца толщиной порядка 0.45 мкм при увеличении времени сорбции радия происходило уширение альфа-пиков, которое можно связать с диффузией радия вглубь слоя диоксида марганца. Дополнительные эксперименты подтвердили диффузионный характер уширения альфа-пиков и показали, что диффузия происходит по границам зерен фазы диоксида марганца. На трех природных изотопах радия (Ra-226, Ra-224, Ra-223) показано, что эффект эманаии изотопов радона может привести к существенным ошибкам в интерпретации альфа-спектров как за счет нарушения равновесия между радием и его дочерними продуктами распада, так и за счет загрязнения детектора изотопами радона.

**Ключевые слова:** альфа-спектрометрия, радий, тонкослойные сорбенты, диффузия, эманаия, энергетическое разрешение

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2024, vol. 28, no. 3, pp. 277-287

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.3.006

## Physicochemical effects in determination of radium isotopes by alpha-spectrometry using thin-layer flat sorbents based on manganese dioxide

\* **V.S. Semenishchev, E.N. Ishimbayeva, E.I. Denisov, A.F. Nikiforov**

Ural Federal University,  
19 Mira Str., Yekaterinburg, 620002, Russian Federation

\*Corresponding author: Vladimir S. Semenishchev, E-mail: v.s.semenishchev@urfu.ru, vovius82@mail.ru

Submitted 26 March 2024, received in revised form 31 July 2024

Flat thin-layer sorbents based on manganese dioxide coated on polymer films are used in alpha spectrometry determination of radium isotopes because they allow combining radium separation and thin counting source preparation. In this study application of these sorbents based on polyethylene and cellulose triacetate (CTA) films was investigated. It was shown that in the case of  $MnO_2$ -CTA sorbent with a continuous 0.45- $\mu$ m thick layer of manganese dioxide an increase of width of alpha peaks was observed with increasing sorption time, which can be explained by radium diffusion into the depth of the manganese dioxide layer. Additional experiments confirmed the diffusion process as the cause of increasing alpha peaks width and showed that diffusion occurred at the borders of manganese dioxide grains. The experiments with different natural radium isotopes (Ra-226, Ra-224, Ra-223) showed that the effect of radon emanation from the sorbents'

surface can result in significant errors in interpretation and treatment of the alpha spectra due to disturbed equilibrium between a radium isotope and its daughter decay products as well as possible contamination of the alpha detector by radon isotopes.

**Keywords:** alpha-spectrometry, radium, thin-layer sorbents, diffusion, emanation, energy resolution

## ВВЕДЕНИЕ

Радий – это радиоактивный щелочноземельный элемент, являющийся продуктом распада рядов урана и тория. В природе встречается четыре изотопа радия, характеристики которых представлены в табл. 1. Наибольшую опасность для здоровья представляют долгоживущие изотопы Ra-226 и Ra-228, что обуславливает необходимость их контроля в питьевой воде. Гамма-спектрометрия практически непригодна для непосредственного определения Ra-228 ввиду наличия у него только низкоэнергетической гамма-линии с малым квантовым выходом, хотя этот метод можно применить, используя гамма-линии 238.3, 911.2 и 969.0 кэВ равновесного дочернего изотопа Ac-228. Для Ra-226 гамма-спектрометрия также является приемлемым вариантом для контроля проб с активностями от 10 Бк/кг [3]. Тем не менее, для контроля низких удельных активностей (менее 0.5 Бк/л) изотопов радия чувствительность гамма-спектрометрии обычно недостаточна. Другой проблемой в случае определения Ra-226 в природных пробах является спектральная помеха со стороны U-235 ( $E_\gamma = 185.7$  МэВ), который также может присутствовать в пробе. Поэтому, как правило, гамма-спектрометрическое определение Ra-226 проводят после установления радиоактивного равновесия между Ra-226 и Rn-222 (порядка 1 мес выдержки) по гамма-линиям короткоживущих дочерних продуктов распада радона – Bi-214 и Pb-214.

Поскольку типичное содержание Ra-226 в природных водах обычно не превышает нескольких сотен мБк/л [4], составляя в большинстве случаев единицы – десятки мБк/л [5, 6], для его контроля применяют более чувствительные методы анализа, основанные на детектировании альфа-частиц. Альфа-частицы характеризуются малым пробегом

в веществе (порядка десятков – первых сотен мкм в твердом теле), поэтому энергия альфа-частиц, зарегистрированная детектором, сильно зависит от массы вещества между радионуклидом и детектором, что, в свою очередь, определяется массовой толщиной альфа-источника и давлением воздуха в вакуумной камере альфа-спектрометра [7]. Таким образом, толщина и равномерность поверхности измерительного источника являются наиболее критическими параметрами для альфа-спектрометрии, особенно в случае определения долгоживущих альфа-излучателей, таких как  $^{238}\text{U}$  [8]. Среди классических методик приготовления тонкослойных альфа-источников можно выделить электрохимическое осаждение, осаждение или соосаждение микрограммовых количеств осадков (в случае Ra-226 – соосаждение с сульфатом бария) [9] или сорбция на плоских тонкослойных сорбентах. Одним из преимуществ последнего варианта является возможность совмещения в одну стадию селективного выделения радионуклида и приготовление тонкослойного источника. Для определения изотопов радия нашли применение сорбенты на основе диоксида марганца. В частности, коммерчески доступен сорбент RaNucFilm disc, представляющий собой диск из полиамида с нанесенным слоем диоксида марганца [10]. В Уральском федеральном университете были разработаны и испытаны аналогичные сорбенты на базе других полимерных носителей, из которых наиболее удачными оказались пленки полиэтилена и триацетатцеллюлозы. В данной работе описаны физико-химические эффекты, влияющие на альфа-спектрометрическое определение изотопов радия с использованием тонкослойных плоских сорбентов на основе диоксида марганца, нанесенного на полимерные пленки.

Таблица 1

Основные физические и радиационно-гигиенические параметры природных изотопов радия [1, 2]

Table 1

Main physical and radiation-hygienic parameters of natural isotopes of radium [1, 2]

Изотоп	Тип распада	Ряд распада	$T_{1/2}$	Энергия альфа-частиц (интенсивность в %), МэВ	Энергия основных гамма-линий (квантовый выход в %), кэВ	Уровень вмешательства по содержанию в питьевой воде, Бк/л
Ra-223	$\alpha$	U-235	11.43 сут	5.72 (60.1). 5.61 (25)	269.4 (13.3). 323.9 (3.68). 144.2 (3.47). 338 (2.6)	1.4
Ra-224	$\alpha$	Th-232	3.66 сут	5.69 (94.9). 5.45 (5.0)	241 (4.1)	2.1
Ra-226	$\alpha$	U-238	1600 лет	4.78 (94.1). 4.60 (5.9)	186.2 (3.57)	0.49
Ra-228	$\beta$	Th-232	5.75 лет	-	13.5 (1.6)	0.20

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Аппаратура, материалы, химические реактивы

Измерения активности проводили на альфа-спектрометре Мультирад-АС (НПП «Доза», Россия) с кремниевым поверхностно-барьерным полупроводниковым детектором 10 см<sup>2</sup>. Паспортное энергетическое разрешение спектрометра составляло 40 кэВ, диапазон регистрируемых энергий альфа-частиц – 2 - 9 МэВ.

В работе были использованы сорбенты MnO<sub>2</sub>-ПЭ на основе полиэтилена (ПЭ) со средним содержанием диоксида марганца 20 мкг/см<sup>2</sup> и MnO<sub>2</sub>-ТАЦ на основе триацетатцеллюлозы (ТАЦ) со средним содержанием диоксида марганца 200 мкг/см<sup>2</sup>. Синтез сорбентов осуществляли путем выдержки соответствующих пленок в подкисленном (рН = 1.5) растворе перманганата калия в течение 2 сут, закономерности синтеза были описаны ранее [11]. Внешний вид сорбентов приведен на рис. 1, изображения исходных пленок и сорбентов, полученные на электронном микроскопе приведены на рис. 2. Электронные микроизображения были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6490 LV (JEOL Ltd., Япония) без предварительной подготовки образца при ускоряющем напряжении 0.5 – 1 кВ и давлении воздуха (0.4 – 1.3) × 10<sup>-3</sup> Па.

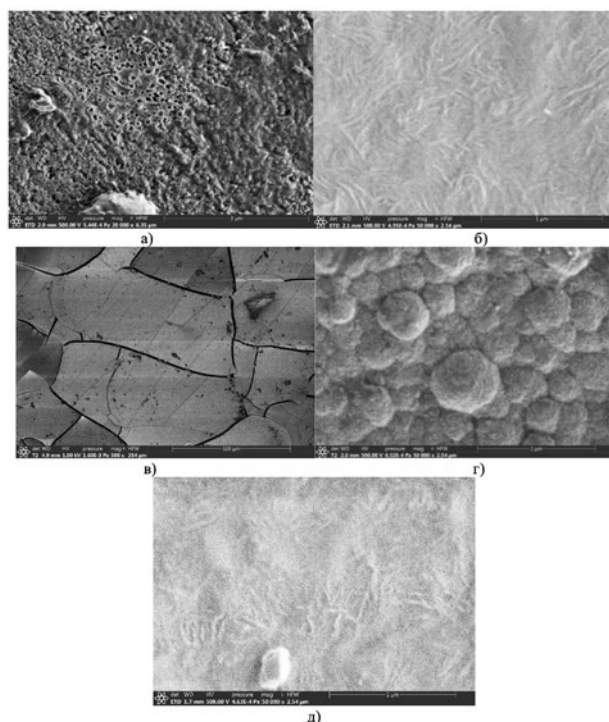
В случае сорбента MnO<sub>2</sub>-ПЭ фаза диоксида марганца на поверхности локализована в виде отдельных кристаллитов различного размера. Напротив, на поверхности сорбента MnO<sub>2</sub>-ТАЦ



**Рис. 1.** Внешний вид сорбентов MnO<sub>2</sub>-ТАЦ (слева) и MnO<sub>2</sub>-ПЭ (справа)

**Fig. 1.** The appearance of MnO<sub>2</sub>-CTA (left) and MnO<sub>2</sub>-PE (right) sorbents

фаза диоксида марганца образует практически сплошной слой на поверхности сорбента толщиной порядка 0.45 мкм с сетью трещин шириной 1 – 3 мкм. При этом структурно фаза диоксида марганца состоит из глобулярных образований со средним диаметром 0.2 – 0.6 мкм. Такое различие можно объяснить тем, что поверхность исходной пленки ТАЦ покрыта сетью пор диаметром 50 – 100 нм, тогда как поверхность ПЭ (а также всех остальных полимерных пленок) имеет достаточно гладкую беспористую текстуру. Наиболее вероятно, что именно пористая текстура пленки ТАЦ обеспечивает



**Рис. 2.** Электронные микроизображения: *а* – исходная пленка ТАЦ, *б* – исходная пленка ПЭ, *в*, *г* – сорбент MnO<sub>2</sub>-ТАЦ (разное увеличение), *д* – сорбент MnO<sub>2</sub>-ПЭ

**Fig. 2.** SEM images: *a* – CTA film, *b* – PE film, *в*, *г* – MnO<sub>2</sub>-CTA sorbent (different magnification), *д* – MnO<sub>2</sub>-PE sorbent

хорошую адгезию оксидномарганцевого слоя, в результате чего содержание диоксида марганца на поверхности сорбента  $\text{MnO}_2$ -ТАЦ получается в 10 раз больше, чем на поверхности сорбента  $\text{MnO}_2$ -ПЭ при одинаковых условиях синтеза.

Кроме того, для сравнения в тех же условиях была изучена сорбция изотопов радия на коммерчески доступном сорбенте RaNucFilm disc, представляющем собой диск толщиной 1.6 мм диаметром 24.5 мм из полиамида-66 с покрытием из диоксида марганца на одной стороне. Содержание диоксида марганца составляет порядка 100 мкг/см<sup>2</sup>, что соответствует толщине 0.2 мкм.

Препараты Ra-223 получали из самостоятельно изготовленного изотопного генератора, который представлял собой колонку со смолой Lewatit TP-260 (макропористый катионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола с аминотетилфосфоновыми функциональными группами) с сорбированным концентратом РЗЭ, содержащим актиний-227. Десорбцию Ra-223 из генератора осуществляли раствором HCl с pH = 1.8.

Сорбцию Ra-224 проводили из раствора материнского нитрата тория (Th-232), закомплексованного ЭДТА при pH = 6. В условиях равновесия препараты Th-232 содержат долгоживущий Ra-228 ( $T_{1/2} = 5.75$  лет) и короткоживущий Ra-224 ( $T_{1/2} = 3.66$  сут). Ранее из данного раствора для целей, не связанных с данным исследованием, был сорбирован радий (Ra-228 и Ra-224), после чего раствор был выдержан в течение 1.5 мес для накопления нового радия-224 до равновесия.

Ra-226 был выделен из образца твердых радиоактивных отходов уранового производства [12]. Во всех случаях активности изотопов радия на поверхности сорбентов не превышали 20 Бк.

В сорбционных экспериментах растворы готовили на дистиллированной воде с добавлением известного количества Ra-223, Ra-224 или Ra-226, доводя pH раствора до требуемого значения соляной кислотой или гидроксидом натрия. Значение pH раствора при этом контролировали pH-метром Sartorius PB-11 (Германия). Поскольку при модифицировании полимерных пленок происходит нанесение слоя диоксида марганца с двух сторон, для проведения спектрометрических измерений важно было организовать процесс сорбции так, чтобы оказалась задействована только одна сторона сорбента. Для этого раствор заливали в стеклянный флакон вместимостью 100 мл, под крышку флакона помещали диск сорбента  $\text{MnO}_2$ -ТАЦ или  $\text{MnO}_2$ -ПЭ, после чего крышку с образцом сорбента закручивали с таким расчетом, чтобы края диска строго ложились на горловину флакона и обеспечивали герметичность системы. При этом площадь доступной поверхности сорбентов во всех случаях составляла 4 см<sup>2</sup>. Затем флакон с раствором и сорбентом переворачивали вверх дном, закрепляли на шейкере ELMi Type S-3.02M (Латвия) и проводили

сорбцию в течение заданного времени при скорости перемешивания 100 об/мин. По окончании сорбции сорбент извлекали, промывали водой, сушили на воздухе при комнатной температуре не менее 30 мин и измеряли на альфа-спектрометре. При этом полное удаление остаточной влаги из пор сорбента обеспечивалось при откачке воздуха в вакуумной камере альфа-спектрометра.

По альфа-спектрам проводили определение энергетического разрешения по ширине пиков на половине высоты (ШППВ). Значение данной величины находили вручную по следующему алгоритму: альфа-спектр открывали в программе Excel, находили каналы с максимальным числом импульсов и половинным от максимального числа по обе стороны от него и вычисляли разницу энергий между ними. Поскольку в среднем энергетический эквивалент одного канала альфа-спектрометра составлял 2.2 кэВ/канал, погрешность определения ШППВ составляла 4.4 кэВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Эффект ухудшения энергетического разрешения альфа-пиков при увеличении времени сорбции

При сорбционном концентрировании и разделении аналитов наиболее важными параметрами сорбентов являются коэффициент распределения и обменная емкость. При этом особенностью определения радионуклидов в водных пробах является очень низкая концентрация радионуклидов (за исключением долгоживущих изотопов, таких как U-238 или Th-232) в анализируемом растворе. Так, например, даже для самого долгоживущего изотопа Ra-226 ( $T_{1/2} = 1620$  лет) максимальная допустимая активность в питьевой воде 0.49 Бк/л соответствует его концентрации всего лишь  $1.3 \cdot 10^{-11}$  г/л. При таких концентрациях значение обменной емкости сорбента становится практически незначительным параметром.

**Таблица 2**

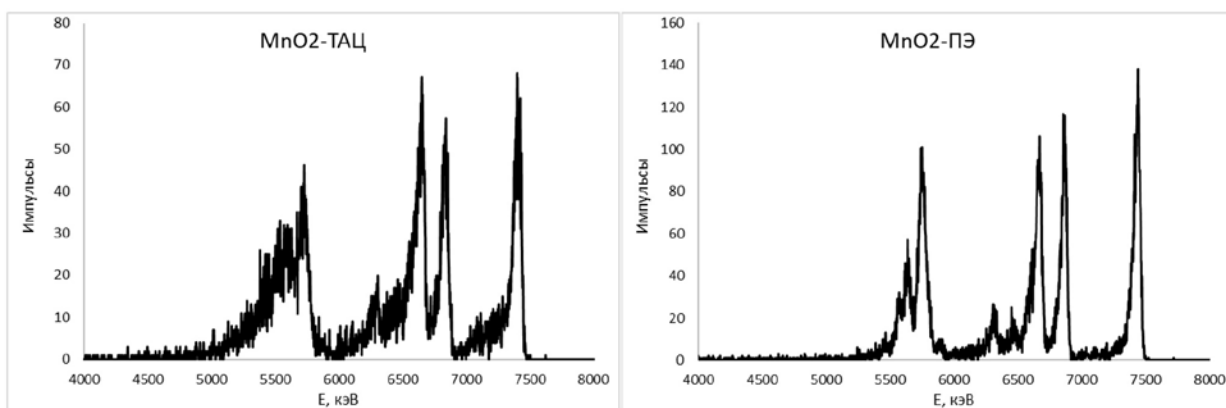
Параметры сорбции Ra-223 тонкослойными сорбентами  $\text{MnO}_2$ -ТАЦ и  $\text{MnO}_2$ -ПЭ из бессолевой раствора и 0.5 моль/л раствора NaCl. Во всех случаях pH = 6–7, время сорбции – 3 сут.

**Table 2**

Parameters of Ra-223 sorption by  $\text{MnO}_2$ -CTA and  $\text{MnO}_2$ -PE thin-layer sorbents from a saline-free solution and from 0.5 M NaCl solution. In all cases pH = 6–7, sorption time – 3 days

Сорбент	S, %	ШППВ, кэВ
Бессолевой раствор		
$\text{MnO}_2$ -ТАЦ	85.3	90.4
$\text{MnO}_2$ -ПЭ	84.1	50.7
0.5 моль/л раствор NaCl		
$\text{MnO}_2$ -ТАЦ	47.9	78.1
$\text{MnO}_2$ -ПЭ	40.2	52.1





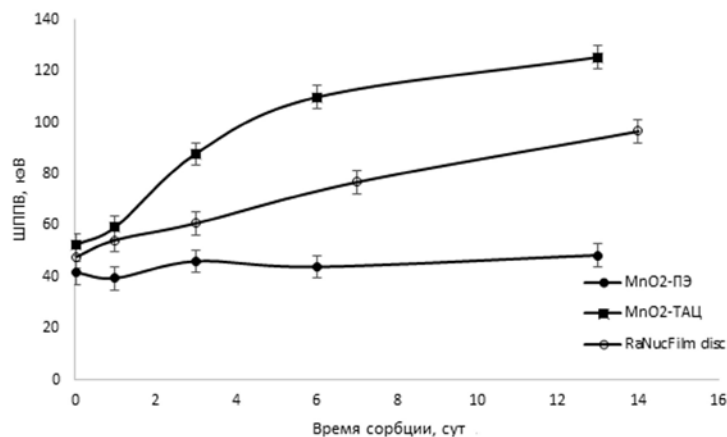
**Рис. 3.** Альфа-спектры тонкослойных сорбентов  $MnO_2$ -ТАЦ и  $MnO_2$ -ПЭ после сорбции Ra-223 из бессолевого раствора  
**Fig. 3.** Alpha spectra of  $MnO_2$ -CTA and  $MnO_2$ -PE thin-layer sorbents after sorption of Ra-223 from a saline-free solution

Поэтому содержание сорбционно-активного слоя на поверхности плоского тонкослойного сорбента не слишком существенно, особенно в случае анализа низкосолевых проб. Однако в случае определения радия в пробах с высоким содержанием солей (например, в минеральных водах) катионы, в первую очередь стронций и барий, начинают конкурировать с радием за сорбционные центры, снижая химический выход радия в процессе сорбции. Пример такого поведения сорбентов приведен в табл. 2.

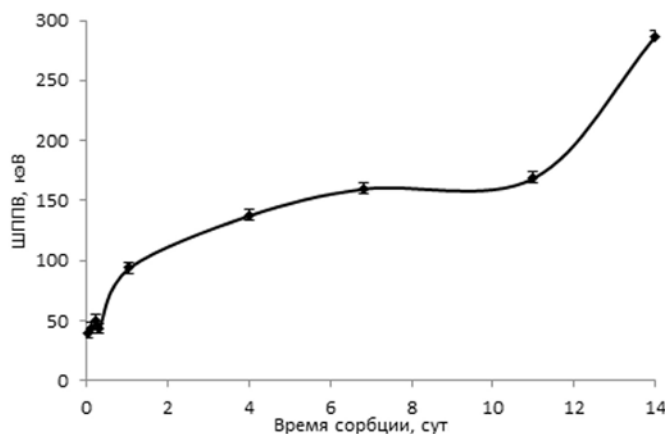
Таким образом, для успешного извлечения радия из проб с высоким содержанием солей желательно иметь сорбент с высоким содержанием сорбционно-активной фазы, что позволит добиться большего химического выхода радия. Однако было установлено, что в случае сорбента  $MnO_2$ -ТАЦ, имеющего более высокое содержание диоксида марганца, наблюдалось существенное увеличение ШППВ в альфа-спектрах. При этом для сорбента  $MnO_2$ -ПЭ ШППВ составляла порядка 50 кэВ, что довольно близко к паспортному энергетическому разрешению альфа-спектрометра. Ухудшение энергетического разрешения в случае сорбента  $MnO_2$ -ТАЦ (рис. 3) затрудняет корректную обработку альфа-пиков с близкими энергиями.

Аналогичные эффекты ухудшения энергетического разрешения наблюдались не только при сорбции различных изотопов радия, но и при сорбции других альфа-излучателей, таких как U-233, Th-230, Np-237, Pu-239, Po-210, причем в разной степени [13]. При этом изучение кинетики сорбции показало, что с увеличением времени происходит рост ШППВ только на сорбенте  $MnO_2$ -ТАЦ, тогда как для сорбента  $MnO_2$ -ПЭ энергетическое разрешение альфа-спектров остается практически постоянным (рис. 4). Аналогичный, но менее выраженный эффект наблюдался и для сорбента RaNucFilm disc – за две недели сорбции ШППВ увеличилась до 96 кэВ.

С учетом различной морфологии поверхности сорбентов  $MnO_2$ -ТАЦ и  $MnO_2$ -ПЭ было высказано предположение, что эффект увеличения ШППВ альфа-пиков связан с постепенной диффузией радия вглубь слоя диоксида марганца на поверхности сорбента  $MnO_2$ -ТАЦ. Наиболее вероятно, что диффузия в плёнке  $MnO_2$  происходит не в кристаллической решетке диоксида марганца, а ламинарном слое раствора в порах сорбента, на что указывает морфология поверхности плёнки, представляющей собой зернистую структуру частиц расмделлита, разделённых межзёренными границами (рис. 2г). В



**Рис. 4.** Зависимости ШППВ для альфа-пика Ra-224 после сорбции на сорбентах  $MnO_2$ -ТАЦ,  $MnO_2$ -ПЭ и RaNucFilm disc  
**Fig. 4.** Time dependences of FWHM of Ra-224 alpha peak after sorption by  $MnO_2$ -CTA,  $MnO_2$ -PE, and RaNucFilm disc



**Рис. 5.** Зависимость ШППВ пика Po-215 (дочернего продукта распада Ra-223) от времени при сорбции Ra-223 сорбентом  $MnO_2$ -ТАЦ

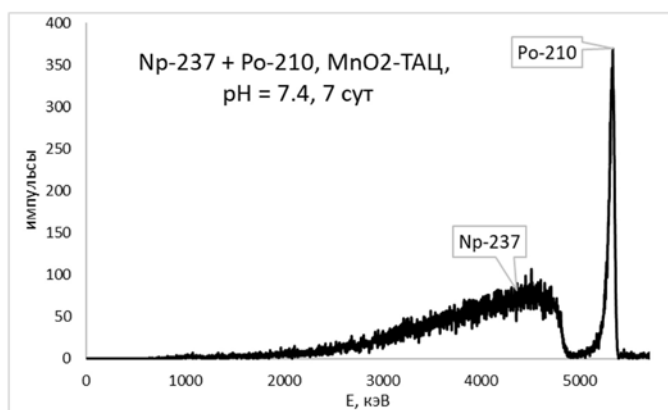
**Fig. 5.** Time dependence of FWHM of Po-215 (a daughter decay product of Ra-223) alpha peak after Ra-223 sorption by  $MnO_2$ -CTA sorbent

случае сорбента  $MnO_2$ -ПЭ фаза диоксида марганца локализована на поверхности в форме отдельных кристаллитов малого размера, что влечет отсутствие эффекта увеличения ШППВ. На рис. 5 приведена аналогичная зависимость ШППВ пика Po-215 (дочернего продукта распада Ra-223) от времени при сорбции Ra-223 сорбентом  $MnO_2$ -ТАЦ. Интересно, что в случае более долгоживущего изотопа радия-223 наблюдается более сильное ухудшение энергетического разрешения альфа-спектра. Наиболее вероятно, это связано с тем, что в случае более короткоживущего ( $T_{1/2} = 3.66$  сут) радия-224 ионы  $Ra^{2+}$  в среднем диффундируют на меньшую глубину за счет ограниченного времени жизни.

Для демонстрации диффузионной природы увеличения ШППВ при сорбции альфа-излучателей на сорбенте  $MnO_2$ -ТАЦ была проведена одновременная сорбция полония-210 ( $T_{1/2} = 138$  сут) и нептуния-237 ( $T_{1/2} = 2.14 \cdot 10^6$  лет) из одного раствора при pH = 7.4. Выбор пары изотопов был обусловлен тем, что, во-первых, ранее нами была установлена заметная разница в скорости диффузии (по соответствующим кривым увеличения ШППВ), а, во-вторых, тем, что слабо уширяющийся пик полония имеет большую

энергию (5.3 МэВ), чем пик более широкого пика нептуния (4.79 МэВ) и, следовательно, не создаст помех для последнего. Объем раствора составлял 20 мл, время сорбции – 1 нед. Полученный альфа-спектр приведен на рис. 6. Как и следовало ожидать, на спектре наблюдаются альфа-пики с различным энергетическим разрешением: 59 кэВ для Po-210 и 1273 кэВ для Np-237, что можно объяснить различным радиусом соответствующих ионов. Такой вид альфа-спектра однозначно подтверждает независимую диффузию различных ионов, а также именно диффузионный характер причин уширения альфа-пиков.

Для подтверждения предположения о месте протекания диффузии были осуществлены повторные измерения  $\alpha$ -активности образцов сорбента  $MnO_2$ -ТАЦ после сорбции урана-233. Выбор изотопа обусловлен тем, что, согласно ранее проведенным исследованиям [13], уран и радий имеют сходное сорбционное поведение на  $MnO_2$ -ТАЦ, но при этом изотопы Ra-223 и Ra-224 слишком короткоживущие для проведения длительного эксперимента. Серия образцов сорбента была измерена на альфа-спектрометре непосредственно после сорбции (в течение



**Рис. 6.** Альфа-спектр сорбента  $MnO_2$ -ТАЦ после одновременной сорбции полония-210 и нептуния-237 из одного раствора

Таблица 3

Результаты повторных измерений образцов сорбента  $\text{MnO}_2$ -ТАЦ после сорбции урана-233

Table 3

The results of repeated measurements of  $\text{MnO}_2$ -ТА samples after sorption of U-233

Образец	ШППВ U-233, кэВ		Разница ШППВ, кэВ
	Измерение сразу после сорбции	Измерение через 16 мес выдержки	
1	89.6	122.1	32.5
2	123.3	148.3	25.0
3	114.5	137.4	22.9
4	85.2	117.8	32.6
5	111.5	120.0	8.5
6	109.3	128.7	19.4

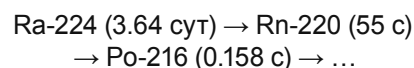
1 – 2 сут), а затем через 16 мес хранения в сухом виде. Значительный период полураспада урана-233 обеспечивал практически полное отсутствие снижения активности образцов за такое время. По полученным альфа-спектрам определяли ШППВ. Результаты представлены в табл. 3. Видно, что за 16 мес выдержки на воздухе ШППВ альфа-пика урана-233 выросла на 8.5 – 32.6 кэВ, что превышает погрешность определения этой величины. В то же время, ранее в сорбционных экспериментах было установлено, что ШППВ урана-233 достигала значений 600 кэВ и более за 2 – 4 недели непрерывной сорбции [14]. Результаты данного эксперимента говорят о том, что в отсутствие раствора скорость диффузии резко падает (оценочно – на несколько порядков), но тем не менее диффузия в твердом слое сорбента продолжается. Таким образом, это подтверждает предположение о том, что эффект резкого увеличения ШППВ альфа-пиков связан с диффузией радионуклидов в ламинарном слое раствора между кристаллитами фазы диоксида марганца.

Таким образом, как было продемонстрировано на трех аналогичных сорбентах увеличение толщины сорбционного слоя приводит к ухудшению энергетического разрешения на получаемых альфа-спектрах. Это, в свою очередь, может привести к невозможности разделения близких по энергии альфа-пиков Ra-224 (5.68 МэВ) и Ra-223 (5.71 МэВ) в случае их совместного присутствия в пробе. Кроме того, при совместном присутствии Ra-226, Ra-224 и Ra-223 ситуация осложнится наложением пиков дочерних продуктов распада: Ra-224 (5.68 МэВ) и Rn-222 (5.49 МэВ); Po-218 (6.00 МэВ) и Rn-220 (6.29 МэВ). Таким образом, с точки зрения повышения качества альфа-спектров предпочтительнее использовать сорбент  $\text{MnO}_2$ -ПЭ, обеспечивающий лучшее энергетическое разрешение (ШППВ = 40 - 50 кэВ), чем экспериментальный сорбент  $\text{MnO}_2$ -ТАЦ и коммерчески доступный RaNucFilm disc.

## Эффект эманации изотопов радона с поверхности тонкослойных сорбентов

В практике спектрометрии ядерных излучений достаточно широко распространены случаи, когда измерение активности радионуклида проводят не непосредственно, а по излучению его дочерних радиоактивных продуктов распада. В частности, такой подход оправдан, если дочерний радионуклид за счет небольшого периода полураспада может быстро накопиться до равновесия в препарате определяемого радионуклида, а его ядерно-физические характеристики делают его измерение более простым или более точным. Так, например, чистый бета-излучатель Cs-137 чаще всего измеряют по равновесному дочернему гамма-излучателю Ba-137m, а чистый альфа-излучатель Rn-222 удобнее измерять по гамма-излучению его дочерних продуктов Bi-214 и Pb-214. В случае альфа-спектрометрического измерения Ra-226 ( $E_\alpha = 4.78$  МэВ) основной проблемой может стать попадание в источник альфа-излучающих радионуклидов с близкими энергиями альфа-излучения – U-234 ( $E_\alpha = 4.77$  МэВ) и Th-230 ( $E_\alpha = 4.68$  МэВ). Такая возможность связана, с одной стороны, с тем, что все три радионуклида принадлежат к одному радиоактивному семейству U-238 и часто совместно присутствуют в пробах, особенно в образцах радиоактивных отходов уранодобывающей промышленности. С другой стороны, диоксид марганца не является высокоселективным сорбентом и помимо радия может сорбировать уран и торий, хотя и с разной эффективностью. Таким образом, определение активности радия-226 не по его собственному альфа-пику, а по альфа-пикам равновесных дочерних продуктов позволило бы избежать погрешности, связанной со спектральными помехами от U-234 и Th-230.

Были получены альфа-спектры Ra-224 и его дочерних продуктов на сорбентах  $\text{MnO}_2$ -ТАЦ и  $\text{MnO}_2$ -ПЭ (рис. 7). Более высокое значение ШППВ на сорбенте  $\text{MnO}_2$ -ТАЦ по сравнению с сорбентом  $\text{MnO}_2$ -ПЭ, как и в случае сорбции Ra-223, объясняется диффузией Ra-224 вглубь сорбента. Наиболее интересным моментом в данном случае является сравнение скорости счета в альфа-пиках Ra-224 и его короткоживущих дочерних продуктов распада. Цепочка распада Ra-224 выглядит следующим образом:



Установление радиоактивного равновесия в этой цепочке распада должно наблюдаться примерно через 10 мин (10 периодов полураспада самого долгоживущего продукта распада Rn-220), что должно отражаться в равной активности всех трех радионуклидов. С учетом времени высыхания образца сорбента после извлечения из флакона (не менее 5 – 10 мин), откачки воздуха из вакуумной камеры альфа-спектрометра (2 – 3 мин) и времени

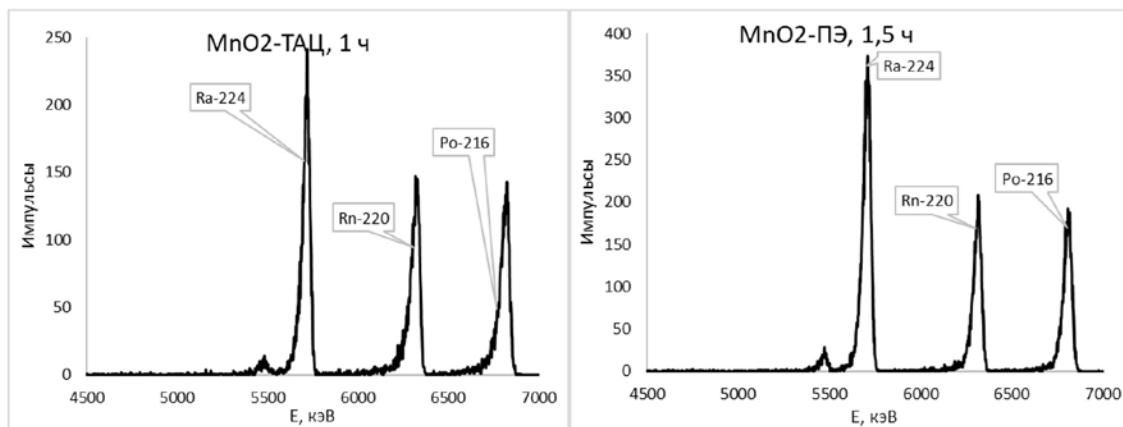


Рис. 7. Альфа-спектры сорбентов  $MnO_2$ -ТАЦ и  $MnO_2$ -ПЭ после сорбции Ra-224

Fig. 7. Alpha spectra of  $MnO_2$ -CTA and  $MnO_2$ -PE sorbents after sorption of Ra-224

счета (>30 мин), следовало ожидать равные скорости счета всех трех альфа-пиков. Результаты соответствующих расчетов приведены в табл. 4.

Во всех случаях отношение площадей пиков  $^{220}Rn/^{216}Po$  было довольно близким к 1 (разница не превышала 4 %). Это хорошо объясняется малым периодом полураспада Po-216, приводящим к тому, что его межфазное распределение полностью совпадает с таковым для радона. Напротив, отношение площадей пиков  $^{220}Rn/^{224}Ra$  составляло 0.52 – 0.53 в случае сорбента  $MnO_2$ -ПЭ и 0.72 – 0.73 в случае сорбента  $MnO_2$ -ТАЦ. Такой феномен можно объяснить тем, что радон представляет собой инертный газ, обладающий высокой подвижностью, особенно в условиях вакуумной камеры. В случае сорбента  $MnO_2$ -ТАЦ поверхность сорбента успевало покинуть меньшее количество ядер радона (в среднем 33%). Это можно объяснить тем, что Ra-224 проникает не большую глубину, и, как следствие, большая часть короткоживущего Rn-220 распадается до того, как успеет продиффундировать наружу и покинуть сорбент.

Таблица 4

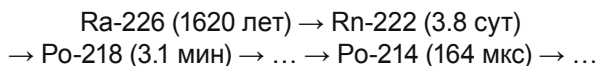
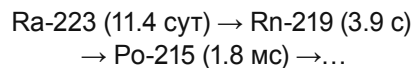
Значения ШППВ альфа-пиков на сорбентах  $MnO_2$ -ТАЦ и  $MnO_2$ -ПЭ после сорбции Ra-224 и отношения площадей альфа-пиков

Table 4

The values of FWHM of alpha peaks measured on  $MnO_2$ -CTA and  $MnO_2$ -PE thin-layer sorbents after Ra-224 sorption and ratios between the areas of alpha peaks

Сор- бент, время сорбции	ШППВ пика $^{224}Ra$ , кэВ	ШППВ пика $^{216}Po$ , кэВ	Отноше- ние пло- щадей пиков $^{220}Rn/^{224}Ra$	Отноше- ние пло- щадей пиков $^{220}Rn/^{216}Po$
ПЭ, 1.5 ч	48.3	46	0.529	1.00
ПЭ, 1 нед	50.3	48.1	0.520	1.02
ТАЦ 1 ч	41.7	50.4	0.721	0.96
ТАЦ, 4 ч	78.9	100.8	0.727	1.04

Аналогичные измерения были проведены для Ra-223 и Ra-226, в рядах распада которых также содержатся изотопы радона. Ниже приведены части соответствующих рядов распада, содержащие альфа-излучающие продукты распада:

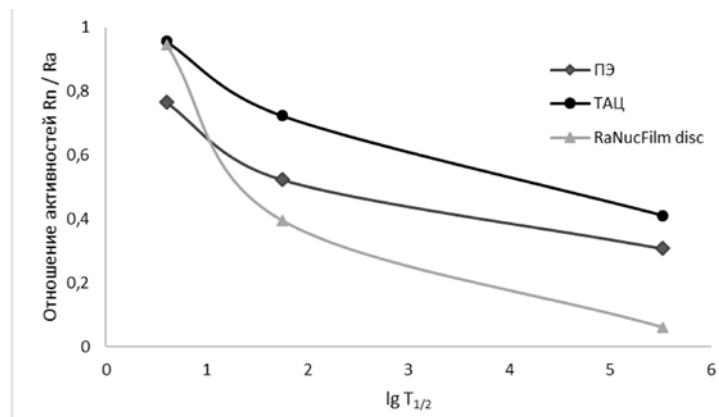


Сорбцию проводили на сорбентах  $MnO_2$ -ТАЦ и  $MnO_2$ -ПЭ так же, как и в предыдущем эксперименте. Объем раствора составлял 20 мл, время сорбции – 28 ч. Поскольку период полураспада радона-222 составляет 3.8 сут, а также в связи с попутной сорбцией ряда короткоживущих примесей (в частности, Ra-224 и Ra-223 с их дочерними продуктами распада), образцы сорбентов выдерживали в течение 84 – 85 сут, после чего измеряли на альфа-спектрометре. В случае радия-223 установление равновесия в его цепочке лимитируется Pb-211 с периодом полураспада 30 мин, поэтому регистрацию альфа-спектров проводили через 5 ч после окончания сорбции.

Результаты экспериментов показали, что, как и в случае с Ra-224, изотопы Rn-222 и Rn-219 находились в равновесии с их дочерними продуктами распада (Po-218 и Po-214 для Rn-222, а также Po-215 и Bi-211 для Rn-219), при этом различия в их скоростях счета не превышали 3 – 5 %. В то же время доли Rn-222 и Rn-219, остающегося на сорбенте, заметно отличались от Rn-220. Зависимости соотношения площадей альфа-пиков изотопов радона и материнского радия на поверхности сорбентов  $MnO_2$ -ТАЦ,  $MnO_2$ -ПЭ и RaNucFilm disc от периода полураспада радона приведены на рис. 8. В связи с большим разбросом значений периодов полураспада изотопов радона (от 4 с до 3.8 сут) был взят десятичный логарифм периода полураспада.

В целом, полученные зависимости показали, что для всех изотопов радона доля радона, остав-





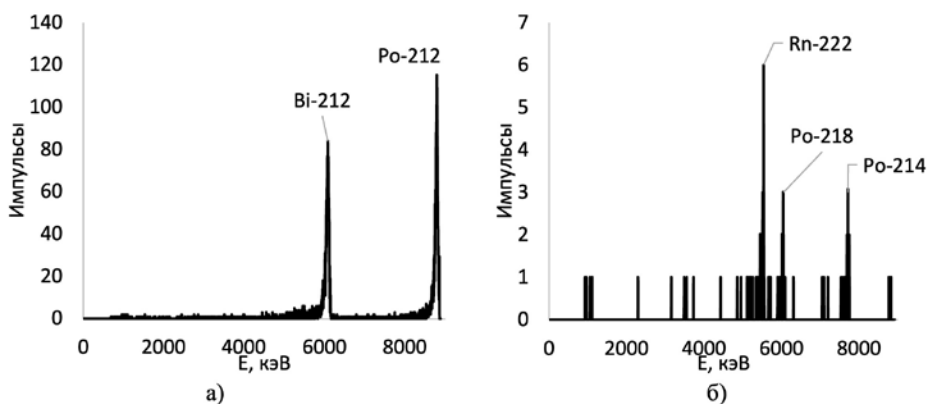
**Рис. 8.** Зависимости соотношения площадей альфа-пиков изотопов радона и материнского радия на поверхности сорбентов MnO<sub>2</sub>-ТА, MnO<sub>2</sub>-ПЭ и RaNucFilm disc от периода полураспада радона

**Fig. 8.** The effect of half-life of a radon isotope on the ratio between areas of Rn/Ra alpha peaks on the surface of MnO<sub>2</sub>-CTA, MnO<sub>2</sub>-PE, and RaNucFilm disc sorbents

шегося в сорбенте MnO<sub>2</sub>-ТАЦ, была больше, чем в сорбенте MnO<sub>2</sub>-ПЭ, что также объясняется пористой структурой первого сорбента. Также показано, что степень эманации радона с поверхности обоих сорбентов возрастала с увеличением периода полураспада изотопа радона. Это можно объяснить тем, что долгоживущий Rn-222, даже находясь в глубине слоя диоксида марганца, имеет достаточно времени для диффузии к поверхности пленки, тогда как в случае короткоживущего Rn-219 это время ограничено 20 – 30 с. С точки зрения аналитического применения тонкослойных сорбентов описанный эффект наглядно показывает возможность совершения серьезной систематической погрешности в случае косвенного расчета активности изотопов радия (особенно Ra-226) по дочерним продуктам распада. Таким образом, альфа-спектрометрические измерения Ra-223, Ra-224 и Ra-226 следует проводить только по их собственным линиям, что в случае совместного присутствия в одной пробе Ra-223 и Ra-224 либо Ra-224 и Ra-226 потребует использования сорбента MnO<sub>2</sub>-ПЭ, обеспечивающего наилучшее энергетическое разрешение. При

анализе проб, содержащих Ra-226, U-234 и Th-230 с близкими энергиями альфа-излучения, методика анализа обязательно должна включать операции очистки радия от урана и тория.

Еще одним побочным эффектом при эманации радона с тонкослойных источников является загрязнение детектора. На рис. 9 представлены фоновые альфа-спектры, полученные непосредственно после измерения сорбентов с изотопами радия. После измерения Ra-224 было обнаружено загрязнение детектора изотопами Bi-212 ( $T_{1/2} = 1$  ч) и Po-212 ( $T_{1/2} = 164$  мс), которое можно объяснить адсорбцией на поверхности детектора Rn-220, который при распаде дает бета-активный Pb-212 с периодом полураспада 10.6 ч, распадающийся с образованием альфа-излучающих Bi-212 и Po-212. Загрязнение зависело от активности источника и времени его измерения и устранялось в течение нескольких суток за счет распада Pb-212. В случае измерения источников Ra-226 загрязнение было обусловлено самим Rn-222 и его дочерними продуктами, а время устранения загрязнения было более месяца за счет большего периода



**Рис. 9.** Фоновые альфа-спектры, снятые непосредственно после измерения сорбентов, содержащих: а – Ra-224 (время измерения 77000 с), б – Ra-226 (время измерения 9100 с)

**Fig. 9.** Background alpha spectra recorded immediately after measurements of thin-layer sorbents containing: a – Ra-224 (counting time of 77000 s), b – Ra-226 (counting time of 9100 s)

полураспада Rn-222. Таким образом, в случае серийных измерений образцов не исключается погрешность, связанная с загрязнением детектора изотопами радона и их продуктами распада. Учет этой погрешности возможен за счет регулярного контроля фоновых показаний альфа-спектрометра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плоские тонкослойные сорбенты перспективны для выделения и пробоподготовки альфа-излучающих радионуклидов. При этом на трех аналогичных сорбентах на основе диоксида марганца на различных полимерных носителях (экспериментальных образцов MnO<sub>2</sub>-ПЭ и MnO<sub>2</sub>-ТАЦ, а также коммерчески доступного RaNucFilm disc) было продемонстрировано, что увеличение толщины сорбционного слоя приводит к ухудшению энергетического разрешения на получаемых альфа-спектрах с увеличением ШППВ с ~50 кэВ до ~125 кэВ в случае сорбента MnO<sub>2</sub>-ТАЦ. Это, в свою очередь, может привести к невозможности разделения близких по энергии альфа-пиков Ra-224 (5.68 МэВ) и Ra-223 (5.71 МэВ) в случае их совместного присутствия в пробе. Кроме того, при совместном присутствии Ra-226, Ra-224 и Ra-223 ситуация осложнится наложением пиков дочерних продуктов распада: Ra-224 (5.68 МэВ) и Rn-222 (5.49 МэВ); Po-218 (6.00 МэВ) и Rn-220 (6.29 МэВ). Таким образом, с точки зрения повышения качества альфа-спектров предпочтительнее использовать сорбент MnO<sub>2</sub>-ПЭ, обеспечивающий лучшее энергетическое разрешение, чем MnO<sub>2</sub>-ТАЦ и RaNucFilm disc.

На тех же трех сорбентах было показано, что определение изотопов радия по линиям их дочерних короткоживущих продуктов распада обязательно приведет к существенному систематическому занижению результата за счет эманации изотопов радона с поверхности сорбентов. При этом систематическая погрешность увеличивается с ростом удельного содержания диоксида марганца на поверхности сорбента и с увеличением периода полураспада дочернего изотопа радона. Поэтому альфа-спектрометрические измерения Ra-223, Ra-224 и Ra-226 следует проводить только по их собственным линиям, что в случае совместного присутствия в одной пробе Ra-223 и Ra-224 либо Ra-224 и Ra-226 потребует использования сорбента MnO<sub>2</sub>-ПЭ, обеспечивающего наилучшее энергетическое разрешение. При анализе проб, содержащих Ra-226, U-234 и Th-230 с близкими энергиями альфа-излучения, методика анализа обязательно должна включать операции очистки радия от урана и тория.

В случае серийных измерений образцов наблюдается также дополнительная систематическая погрешность, связанная с загрязнением детектора изотопами радона и их продуктами распада. Учет этой погрешности возможен за счет регулярного контроля фоновых показаний альфа-спектрометра.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2023-0013).

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (within the framework of the basic part of the state task, project no. FEUZ-2023-0013).

## ЛИТЕРАТУРА

1. СанПиН 2.6.1.2523-09 Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). М.: Энергоатомиздат, 2010. 222 с.
2. IAEA Live Chart of Nuclides. [Электронный ресурс]: <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html> (дата обращения 26.03.2024).
3. Оптимизация гамма-спектрометрических измерений радионуклидов природных радиоактивных рядов тория-232 и урана-238 / Сапожников Ю. А. [и др.] // Ж. аналит. химии. 2021, Т. 76, № 1. С. 74-78.
4. Uranium, radium and <sup>40</sup>K isotopes in bottled mineral waters from Outer Carpathians, Poland / Kozłowska B. [et al.] // Radiat. Meas. 2007. V. 42. P. 1380-1386.
5. Smoak J.M., Krest J.M. Source of radium in a well-water-augmented Florida lake // J. Environ. Radioact. 2006. V. 89. P. 102-114.
6. Doering C., Bollhofer A. Water hardness determines <sup>226</sup>Ra uptake in the tropical freshwater mussel // J. Environ. Radioact. 2017. V. 172. P. 96-105.
7. Vajda N., Pöllänen R., Martin P., Kim C.-K. Chapter 5 - Alpha spectrometry // Handbook of Radioactivity Analysis (Fourth Edition): Edit by L'Annunziata M. F. Elsevier, Academic Press. 2020. P. 493-573.
8. On the energy resolution of  $\alpha$ -sources prepared by electrodeposition of uranium / Weber R. [et al.] // Nucl. Instrum. Meth. A. 1999. V. 423. P. 468-471.
9. <sup>228</sup>Ra and <sup>226</sup>Ra measurement on a BaSO<sub>4</sub> co-precipitation source / Medley P. [et al.] // Appl. Radiat. Isotop. 2015. V. 95. P. 200-207.
10. Determination of <sup>228</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra and <sup>224</sup>Ra in natural water via adsorption on MnO<sub>2</sub>-coated discs / Eikenberg J. [et al.] // J. Environ. Radioact. 2001. V. 54. P. 109-131.
11. Изучение закономерностей осаждения тонких сорбционно-активных пленок диоксида марганца на различных полимерных носителях / Семенищев В. С. [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21, № 3. С. 380-390.
12. Радионуклидный состав твердых радиоактивных отходов конверсионного производства / Семенищев В. С. [и др.] // Радиоакт. отходы. 2023. № 3 (24). С. 65-76.
13. A comparative study of sorption of microamounts of Ra, Po, U, Th, Np and Pa by a thin-layer sorbent based on manganese dioxide / Semenishchev V., [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2024. V. 333, № 1. P. 429-439.
14. A new method for evaluation of diffusion coefficients of alpha emitters via mathematical treatment of alpha spectra / Semenishchev V. S. [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2023. V. 332, № 1. P. 153-165.

## REFERENCES

- SanPiN 2.6.1.2523-09 "Normy radiatsionnoy bezopasnosti (NRB-99/2009)" ["Radiation safety norms (NRB-99/2009)"]. Moscow, Energoatomizdat, 2010. 222 p. (in Russian).
- IAEA Live Chart of Nuclides. Available at: <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html> (accessed 26.03.2024).
- Sapozhnikov Y.A., Afinogenov A.M., Sapozhnikova L.D., Travkina A.V. [Optimization of  $\gamma$ -spectrometry measurements of radionuclides of natural thorium-232 and uranium-238 series]. *Zh. analit. khimii* [J. Anal. Chem.], 2021, vol. 76, no 1, pp. 102-105. doi: 10.1134/S1061934821010123. (in Russian).
- Kozłowska B., Walencik A., Dorda J., Przylibski T.A. Uranium, radium and  $^{40}\text{K}$  isotopes in bottled mineral waters from Outer Carpathians, Poland. *Radiat. Meas.*, 2007, vol. 42, pp. 1380-1386. doi: 10.1016/j.radmeas.2007.03.004.
- Smoak J.M. Krest J.M. Source of radium in a well-water-augmented Florida lake. *J. Environ. Radioact.*, 2006, vol. 89, pp. 102-114. doi: 10.1016/j.jenvrad.2006.03.007.
- Doering C., Bollhofer A. Water hardness determines  $^{226}\text{Ra}$  uptake in the tropical freshwater mussel. *J. Environ. Radioact.*, 2017, vol. 172, pp. 96-105. doi: 10.1016/j.jenvrad.2017.03.019.
- Vajda N., Pöllänen R., Martin P., Kim C.-K. Chapter 5 - Alpha spectrometry. Handbook of Radioactivity Analysis (Fourth Edition), Edit by M.F. L'Annunziata. Elsevier, Academic Press, 2020, pp. 493-573. doi: 10.1016/B978-0-12-814397-1.00005-4.
- Weber R., Vater P., Esterlund R. A., Patzelt P. On the energy resolution of  $\alpha$ -sources prepared by electrodeposition of uranium. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 1999, vol. 423, pp. 468 - 471. doi: 10.1016/S0168-9002(98)01310-2.
- Medley P., Martin P., Bollhöfer A., Parry D.  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$  measurement on a  $\text{BaSO}_4$  co-precipitation source. *Appl. Radiat. Isotop.*, 2015, vol. 95, pp. 200-207. doi: 10.1016/j.apradiso.2014.09.015.
- Eikenberg J., Tricca A., Vezzu G., Bajo S., Ruethi M., Surbeck H. Determination of  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  in natural water via adsorption on  $\text{MnO}_2$ -coated discs. *J. Environ. Radioact.*, 2001, vol. 54, pp. 109-131. doi: 10.1016/S0265-931X(00)00170-3.
- Semenishchev V. S., Oglezneva V. Y., Titova S. M., Malyshev A. S., Filinkova V. K. (2021). [Study of the regularities of the deposition of thin sorption-active films of manganese dioxide on various polymeric carriers]. *Sorb. Khromato. Protsets.* [Sorption. Chromato. Process.], 2021, vol 21(3), pp. 380-390. doi: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3471. (in Russian).
- Semenishchev V.S., Fomin A.V., Kulyashova E.N., Titova S.M., Skripchenko S.Yu., Nalivaiko K.A., Polyansky A.I. [Radionuclide composition of solid radioactive waste from a conversion plant]. *Radioakt. otkhody* [Radioact. waste], 2023, no. 3 (24), pp. 65-76. doi: 10.25283/2587-9707-2023-3-65-76. (in Russian).
- Semenishchev V., Ishimbaeva E., Rogozhnikov V., Titova S., Skripchenko S., Nalivaiko K. A comparative study of sorption of microamounts of Ra, Po, U, Th, Np and Pa by a thin-layer sorbent based on manganese dioxide. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2024, vol. 333, no 1, pp. 429-439. doi: 10.1007/s10967-023-09269-6
- Semenishchev V. S., Polyakov E. V., Kulyashova E. N., Rogozhnikov V. A. A new method for evaluation of diffusion coefficients of alpha emitters via mathematical treatment of alpha spectra, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2023, vol. 332, no 1, pp. 153-165. doi: 10.1007/s10967-022-08689-0.