

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ И ОБЪЁМНОЙ АКТИВНОСТИ СТРОНЦИЯ-90 В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ И ВОДЕ

З. В. СТРЕЛЯЕВА, А. В. СКОРОБОГАТАЯ

Государственное научное учреждение «Институт радиобиологии
Национальной академии наук Республики Беларусь»,
г. Гомель, Республика Беларусь, 246007

(Поступила в редакцию 23.03.2026)

В научно-исследовательских работах и мониторинге окружающей среды применяются ряд методик выполнения измерений, которые, в соответствии с Законом о единстве измерений, подлежат совершенствованию с последующей верификацией и валидацией.

Цель исследований – разработать и усовершенствовать метод определения содержания долгоживущих техногенных радионуклидов ^{90}Sr в объектах окружающей среды, основанных на приёмах радиохимического выделения. Выявлены и установлены возникающие отклонения в процессе выполнения измерений при применении испытаний, разработана надёжная оценка неопределённости измерения. Проведены аналитические работы в лаборатории массовых анализов Института радиобиологии НАН Беларуси 90 проб разных матриц: пищевая продукция (молоко, картофель, зерно), костная ткань, вода разной активности с добавлением СОКК, для идентификации и статистических расчётов радиоактивного загрязнения изотопами ^{90}Sr .

Существующие методические указания по определению стронция в пищевых продуктах нуждаются в совершенствовании, актуализации основных приёмов проведения исследований, валидации и верификации данных. При установлении и применении научных и организационных основ, технических средств, правил и норм, необходимых для проведения испытаний, ожидается определённо высокий экономический эффект от замены устаревшей методики на модернизированную и усовершенствованную. Разработке документа предшествовала модернизация схем последовательности выполнения радиохимических испытаний: схема выделения радионуклидов из грубых и концентрированных кормов оксалатным методом. Установлены последовательность и содержание операций при подготовке и выполнении испытаний, включая требования по обеспечению безопасности труда и экологической безопасности и требования к квалификации операторов.

Методы определения радионуклидов в окружающей среде, делают возможным применение и строгое соблюдение нормативных требований к пищевой продукции, воде, к кормам в кормопроизводстве. На сегодняшний день существует нормативная документация, а методов определения превышений в области радиологии нет, или они устарели, или не обладают необходимой аттестацией в рамках Законодательной метрологии.

Ключевые слова. радиохимический анализ, радиохимическое разделение образца, фосфатный метод, оксалатный метод, образцы.

A number of measurement techniques are used in research and environmental monitoring. In accordance with the Law on the Uniformity of Measurements, these techniques are subject to improvement, followed by verification and validation.

The objective of this research is to develop and refine a method for determining the content of long-lived man-made radionuclides ^{90}Sr in environmental samples, based on radiochemical separation techniques. Deviations arising during the measurement process during testing were identified and established, and a reliable estimate of measurement uncertainty was developed. Analytical work was conducted in the mass analysis laboratory of the Institute of Radiobiology of the National Academy of Sciences of Belarus on 90 samples of various matrices: food products (milk, potatoes, grain), bone tissue, and water of varying activity with the addition of SOCK. This work was aimed at identifying and statistically calculating radioactive contamination with ^{90}Sr isotopes.

Existing guidelines for determining strontium in food products require improvement, updating the basic research methods, validation, and verification of data. By establishing and applying the scientific and organizational foundations, technical means, rules, and standards necessary for testing, a significant economic benefit is expected from replacing the outdated methodology with a modernized and improved one. The development of this document was preceded by the modernization of radiochemical test sequence diagrams: a flow chart for the extraction of radionuclides from roughage and concentrated feed using the oxalate method. The sequence and content of operations during test preparation and execution have been established, including requirements for ensuring occupational and environmental safety and operator qualifications. Methods for determining radionuclides in the environment enable the application and strict compliance with regulatory requirements for food products, water, and feed in feed production. While regulatory documentation currently exists, methods for determining exceedances in radiology are either unavailable, outdated, or lack the necessary certification under the Law on Metrology.

Key words: radiochemical analysis, radiochemical sample separation, phosphate method, oxalate method, samples.

Введение

После аварии на ЧАЭС сложилась уникальная ситуация, характеризующаяся не только огромными площадями загрязнённых территорий, но и разным составом радионуклидов, выброшенных из реактора, а также широким диапазоном мощностей доз хронического облучения. Радиоэкологическая обстановка характеризуется сложностью и неоднородностью загрязнения территории альфа-, бета- и гамма-излучающими радионуклидами, присутствием радионуклидов практически во всех компонентах экосистем и вовлечением их в геохимические и трофические циклы миграции. В результате испытания ядерного оружия и различных аварий на предприятиях ядерно-топливного цикла в биосфере появились ранее отсутствующие трансурановые элементы. Обладая большим периодом полураспада, они включаются в круговорот веществ и в течение тысячелетий будут представлять радиологическую опасность.

Радионуклиды могут оказаться в источнике воды, используемой человеком, по причине естественного присутствия радионуклидов в земной коре, а также вследствие техногенной деятельности человека – при

испытаниях ядерного оружия, недостаточной очистке сточных вод предприятий атомной энергетики и промышленности или авариях на этих предприятиях, утерях или хищениях радиоактивных материалов, добыче и переработке нефти, газа, руд и др. Учитывая реальность такого рода загрязнения вод в нормативы на питьевую воду вводятся требования по ее радиационной безопасности, а именно – общая α -радиоактивность (поток ядер гелия) не должна превышать 0,1 Бк/л, а общая β -радиоактивность (поток электронов) не выше 1,0 Бк/л (1 Бк соответствует одному распаду в секунду).

В качестве источников питьевого водоснабжения используется два типа природных вод: поверхностные (реки, озера, водохранилища); подземные (грунтовые, подрусловые, артезианские, трещинные воды кристаллических массивов).

Содержание радионуклидов в природных водах варьирует в очень широком диапазоне и зависит от состава вмещающих пород, локальных и региональных особенностей их геологического строения, типа вод, климатических условий и др.

Наиболее высокое содержание природных радионуклидов наблюдается в подземных водах, приуроченных к кислым магматическим породам, например, в водах трещиноватых гранитов. Подземные воды осадочного чехла могут иметь как низкую, так и высокую активность, что определяется не только содержанием природных радионуклидов в водовмещающих породах, но и гидравлической взаимосвязью разных водоносных горизонтов, проницаемыми тектоническими зонами, «окнами» в водоупорных пластах и др. При этом подземные воды одного горизонта на разных участках могут иметь различные уровни содержания природных радионуклидов и даже разный радионуклидный и микроэлементный состав. Содержание природных радионуклидов в поверхностных водах, как правило, незначительно и редко превышает значения уровня вмешательства.

Для определения содержания суммарной альфа- и бета-активности в питьевой воде руководствуются актуализированными ТНПА СТБ ISO 9696-2010 и 9697-2016, а для определения объемной активности Sr-90 в питьевой воде используются «Инструктивно-методические указания по радиохимическим методам определения радиоактивности в объектах ветнадзора», (Утвержденная Главным управлением ветеринарии Министерства сельского хозяйства СССР 24 августа 1984 г.), Москва.

Существующие методические указания нуждаются в совершенствовании, актуализации основных приёмов проведения исследований, валидации и верификации данных.

Основная часть

При установлении и применении научных и организационных основ, технических средств, правил и норм, необходимых для проведения испытаний, ожидается определённо высокий экономический эффект от замены устаревшей методики на модернизированную и усовершенствованную. Данный вид работы проводился в 2021–2023 годах. Таким образом, в итоговом отчёте о данном периоде была представлена **МВИ «Удельная и объёмная активности стронция-90 в кормах, продуктах питания, продукции животноводства и воде»**.

Методика определения стронция-90 в объектах ветнадзора путём радиохимического разделения разработана в соответствии с требованиями ГОСТ 8.010. Методика предназначена для определения содержания радионуклида стронция-90 в комбикормах-конcentратах, силосе, сенаже, корнеклубнеплодах, грубых кормах, продуктах питания и воде с применением радиохимического разделения образцов.

Оценку показателей точности (правильности и прецизионности) МВИ и неопределённости измерений проводили по результатам измерений модельных проб: проб кормов, зерна, корнеплодов, молока, костей и воды разной степени активности.

Точность характеристики МВИ определяли для образцов кормов и зерна, продуктов питания и воды разной активности. Измерения проводились на низкофоновой альфа-бета установке Canberra S5E. Диапазон измеряемой активности которой составляет 0,04–10000 Бк (согласно свидетельству о поверке).

Анализ архивных данных результатов испытаний проб объектов ветнадзора для применения их в расчётных алгоритмах усовершенствованной методики.

Произведён анализ архивных данных результатов испытаний проб объектов ветнадзора для применения их в расчётных алгоритмах совершенствования и модернизации методики. Стандарт ISO/IEC 17025:2017 содержит требования к лабораториям, выполнение которых позволит им продемонстрировать компетентность и способность получать достоверные результаты.

Методика измерений должна быть устойчивой (робастной), другими словами, небольшие отклонения в процедуре не должны быть причиной непредвиденно больших изменений результатов. Если такое может произойти, то должны быть приняты адекватные меры предосторожности или предупреждения. Желательно также, чтобы в процессе разработки стандартного метода измерений были приложены все усилия для устранения или уменьшения систематической погрешности.

В связи с отсутствием возможности в рамках данной работы организовать межлабораторный

эксперимент в нескольких лабораториях, проводилось внутрилабораторное исследование показателей точности с изменяющимися факторами «время + оператор». Нарботка экспериментальных данных и отработка МВИ осуществлялась на базе лаборатории агроэкологии и массовых анализов Института радиобиологии НАН Беларуси.

Отбор проб проводили сотрудники лаборатории агроэкологии и массовых анализов. Отбор проб производился в специально выбранных контрольных пунктах, расположенных на территории сельскохозяйственных предприятий, которые ведут свою деятельность на загрязнённых радионуклидами землях в результате аварии на ЧАЭС. К объектам исследований относятся все виды фуража – грубые корма, сочные корма, концентрированные корма (зернофураж, комбикорм, жмыхи и др.), продукты животноводства (мясо, молоко, кости) и сельскохозяйственная продукция (корнеплоды, зерно).

Для исследований отбирали среднюю пробу. Для этого каждый объект отбирают в нескольких равных повторностях (не менее 3) с разных участков поля, скирды, бурта и т.д. с дальнейшим их объединением в одну, которую затем взвешивают и отправляют на исследование. Пробы молока усредняют путём тщательного перемешивания объединённого удоя. При отборе проб мяса и костей следует брать одну и ту же группу мышц и костей (рёбра, шейные позвонки).

Радиохимический анализ биологически значимых радионуклидов ^{90}Sr , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в современной системе радиационного контроля требует постоянного развития, которое определяется совершенствованием методов селективного выделения нуклидов, качеством формирования измеряемой конфигурации мишени и последующей регистрации ядерных излучений [1].

Использование менее трудоемких спектрометрических (инструментальных) методов имеет существенное ограничение, связанное с величинами измеряемой активности радионуклидов. Так, при высоких активностях ^{90}Sr (> 300 Бк/пробу) вполне допустимо его инструментальное определение с использованием специального математического аппарата выделения и обработки бета-спектра ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$) из суммарного спектра пробы, поскольку относительное влияние других радионуклидов является незначительным [2]. При более низких уровнях активности ^{90}Sr (соотносимых с временно-допустимыми в сельскохозяйственной продукции), спектрометрический анализ, как правило, дает весьма завышенные результаты, что обусловлено присутствием в пробах природных изотопов ^{210}Pb и ^{210}Bi . Аналогичная ситуация имеет место при гамма-спектрометрическом определении содержания ^{241}Am в почве и других объектах окружающей среды в процессе измерения интенсивности линии 59,6 КэВ. Рассеянные гамма-кванты ^{137}Cs ($E_\gamma = 661$ КэВ) при высокой активности нуклида создают комптоновское распределение в области пика ^{241}Am , фактически исключая возможность его корректного количественного детектирования. Иногда влияние ^{137}Cs в этом случае подавляют путем предварительной радиохимической очистки проб при оксалатном соосаждении ^{241}Am с кальцием из растворов выщелачивания [3]. В последнем случае используется совмещенный инструментально-радиохимический метод.

Присутствие ^{90}Sr в окружающей среде является опасным показателем для живых организмов, поскольку этот радионуклид накапливается в костной ткани. Поэтому остается актуальным совершенствование методической базы для контроля содержания радионуклидов в почве, растениях, воде, продуктах питания и др.

В то время, как ^{137}Cs в объектах окружающей среды определяют на гамма-спектрометрических комплексах, что сейчас уже не представляет больших трудностей при массовых анализах, определение ^{90}Sr требует применения радиохимического анализа. Эта необходимость обусловлена радиационными характеристиками ^{90}Sr , по которым данный радионуклид проявляется только «чистым» бета-излучателем (то есть распад его ядер не сопровождается испусканием гамма-квантов). Как правило, радиохимическая аналитика предполагает последовательное выполнение отдельных стадий, включая предварительную подготовку (минерализацию, озоление, концентрирование и др.), перевод пробы в раствор, выделение и очистку радионуклида из раствора, изготовление препарата для радиометрического измерения активности. Кроме того, важным моментом всегда является определение химического выхода радионуклида с использованием в случае стронция его стабильного изотопа или радиоактивной метки ^{85}Sr . Радиоактивность ^{90}Sr может быть определена регистрацией бета-частиц ($E_{\beta\text{max}}=0,54$ МэВ), испускаемых при его распаде, или по дочернему ^{90}Y ($T_{1/2} = 64$ ч), который является также «чистым» бета-излучателем и обладает существенно большей максимальной энергией бета-излучения ($E_{\beta\text{max}}=2,27$ МэВ).

Система радиационного контроля, которая в настоящее время ведет мониторинг ^{90}Sr как в агрофере, так и во всей природной среде, первоначально стала создаваться на методиках, где выделение данного радионуклида основывалось главным образом на реакциях осаждения [4, 5]. Наибольшее применение получило осаждение оксалатов или карбонатов щелочноземельных элементов на первом этапе радиохимической очистки стронция с последующим осаждением гидроксидов железа/алюминия и повторное осаждение оксалатов или карбонатов. Трудоемкость

осуществления всех последовательных стадий осаждения в многочасовой радиохимической очистке вещества определила поиск наиболее эффективных методических подходов.

Одним из результатов поиска наиболее производительных решений стала разработанная, а затем аттестованная методика выполнения измерений для определения ^{90}Sr в почве и растениях без разделения в системе стронций-кальций [6]. Полный цикл радиохимических процедур при этом занимает не более 6 часов, поэтому данная методика хорошо себя зарекомендовала в радиологической практике и активно используется до сих пор при производстве массовых анализов, особенно для почв, имеющих высокое содержание железа. Значительное сокращение времени достигается исключением процедуры разделения стронций-кальций путем учета коэффициента регистрации в зависимости от массы получаемых мишеней (связанной с содержанием кальция) и времени накопления вторичного ^{90}Y .

В статье «Совершенствование методик радиохимического анализа ^{90}Sr и трансурановых элементов в объектах агробиоценоза» Н. В. Дударевой, А. К. Довнар, С. А. Тагай. Описан метод экстракционной хроматографии – это вариант сочетания жидкостной экстракции с техникой хроматографии, выполняемой на колонке. При использовании этого метода химический выход стронция составляет не менее 95 % и существенно сокращается время (до 2 часов), затрачиваемое на анализ. Применение жидкостных сцинтилляционных счетчиков для регистрации ^{90}Sr или его дочернего ^{90}Y обуславливает самую высокую эффективность счета бета-излучения (60–70 %), достигающую практически 100 % при оптимальных условиях. Газопоточные пропорциональные счетчики не обеспечивают такой высокой эффективности регистрации, но отличаются достижением наиболее низких (менее 0,05 Бк) минимально детектируемых уровней активности (МДА) радионуклида [7]. Для определения ^{90}Sr в статье предложены такие подходы, в которых применяются экстракционно-хроматографические сорбенты на основе замещенных краун-эфиров, такие как дибензо-18-краун-6 (ДЦГ28К6) и дицикло-18-краун-6 (ДБ18К6), а также их производные. высокая степень избирательности для ^{90}Sr была достигнута применением в качестве экстрагента 4,4'(5')-ди-[(трет-бутил) циклогексан]- 18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6). Этот реагент проявляет хорошее сродство к ионам Sr^{2+} , образуя высокоселективные комплексные соединения в результате совпадения между диаметром полости краун-эфира (270–290 пм) и диаметром ионов стронция (240 пм).

Все вышеперечисленные методы определения стронция в пробах, являются дорогостоящими и требуют много затрат по времени. Выбор методики определения любого радионуклида зависит, прежде всего, от особенностей объекта исследования, количества и изотопного состава других радиоактивных и нерадиоактивных компонентов в нем.

Значительное содержание и разнообразие макропримесей в объектах ветнадзора обуславливает и разнообразие применяемых методов предварительного концентрирования интересующих радионуклидов, из которых наибольшее распространение нашли методы осаждения (соосаждения), экстракции и ионного обмена. Дальнейшие стадии радиохимической очистки радиоизотопа зависят от радионуклидного состава анализируемых, проб. В период выпадения «свежих» (возраст до 1 года) стратосферных (тропосферных) осадков почти во всех видах кормов помимо долгоживущих изотопов стронция-90 и цезия-137 будут присутствовать в значительных количествах такие радионуклиды, как Sr-89, Y-91, Zr-95, Nb-95, Rb-103, Ru-106, Rh-106, Sb-124, 125, Ce-141, 144, другие радионуклиды, периоды полураспада которых лежат в пределах от 30 дней до 1–2 лет. При отсутствии «свежих» выпадений растительные объекты будут загрязнены в основном долгоживущими изотопами стронция-90, цезия-137, церия-144 и естественными радионуклидами свинца-210 (висмута-210), тория-234, радия-228 (актиния-228).

Стронций имеет более 10 радиоактивных изотопов, наиболее важными из которых являются Sr-89 ($T_{1/2} = 51$ сут., $E_\beta = 1,46\text{Mev}$) и Sr-90 ($T_{1/2} = 28,6$ г, $E_\beta = 0,54\text{Mev}$). Во всех биопробах присутствует в значительных количествах кальций (0,5–5 г), и в виду близости его свойств со стронцием процесс их разделения связан с определенными трудностями. Поэтому в каждой из предлагаемых методик стронций-90 определяется по его дочернему изотопу иттрию-90, находящемуся в состоянии радиоактивного равновесия.

В радиологической практике при производстве массовых анализов активно используется методика определения ^{90}Sr в почве и растениях без разделения в системе стронций-кальций (разработчик: Институт радиобиологии НАН Беларуси). Для определения радионуклидов ^{90}Sr в пробах новых радиоактивных выпадений удельный вес собственно радиохимических операций значительно возрастает при использовании традиционных схем очистки. Определение ^{90}Sr в таких пробах требует очистки от мешающего изотопа ^{140}Ba , что предполагает выполнение достаточно трудоемкой стадии хроматного осаждения. В такой ситуации применение экстракционно-хроматографического метода, который значительно упрощает химические операции выделения радионуклидов, может оказаться наиболее эффективным.

Заключение

По итогам произведён анализ архивных данных результатов испытаний проб объектов ветнадзора для применения их в расчётных алгоритмах совершенствования и модернизации методики. Разработ-

ке документа предшествовала модернизация схем последовательности выполнения радиохимических испытаний: схема выделения радионуклидов из грубых и концентрированных кормов оксалатным методом и схема выделения радионуклидов из продуктов животноводства (молоко, мясо, кости, органы) фосфатным методом. Установлены последовательность и содержания операций при подготовке и выполнении испытаний, включая требования по обеспечению безопасности труда и экологической безопасности и требования к квалификации операторов.

Разработан документ МВИ «Удельная и объёмная активности стронция-90 в кормах, продуктах питания, продукции животноводства и воде. Методика измерений». Описан процесс измерения, оценены характеристики и стандартные величины, проведён контроль точности результатов. Методика разработана в соответствии с требованиями ИСО/МЭК 17025:2019, пункта 7.2.1.5 основополагающего стандарта аккредитации «Валидация аналитических методик».

Методика содержит все структурные элементы в соответствии с Постановлением № 61 Госстандарта от 1 июля 2021 года, который был утверждён взамен существующего ГОСТа для написания методик выполнения измерений 8.010-2013.

В соответствии с требованиями Закона РБ «Об обеспечении единства измерений» от 11 ноября 2019 г. № 254-З разработанная методика направлена на метрологическую экспертизу, для дальнейшего включения её в Единый государственный информационный фонд по обеспечению единства измерений (реестр методик).

Произведён расчёт неопределённости измерений разработанной МВИ. В процессе оценки неопределённости измерений были рассчитаны значения и стандартные отклонения входных величин; произведён анализ корреляций; составлен бюджет неопределённости и т.д. В методику включена разработанная нами оценка неопределённостей по данному методу исследований. Что бы добиться сокращения неопределённостей, касаемых метода, применялся подход «Чем точнее метод, тем меньше разброс значений внутри интервала в 95 %».

Лаборатория, в которой проводятся испытания, аккредитована на независимость и техническую компетентность в соответствии с требованиями с ГОСТ ISO/IEC 17025-2019. В область аккредитации лаборатории входят объекты испытаний: продукты питания, корма, вода питьевая.

Организованы и проведены теоретические и экспериментальные исследования по оценке показателей точности разработанной методики выполнения измерений. Экспериментально опробовали методику выполнения измерений, сделали анализ соответствия показателей точности исходным требованиям, сделали обработку промежуточных результатов измерений и вычисление окончательных результатов, полученных с помощью данной методики выполнения измерений.

Существующие до этого «Инструктивно-методические указания по радиохимическим методам определения радиоактивности в объектах ветнадзора», 1984 года выпуска, нуждались в совершенствовании и актуализации основных приёмов проведения исследований, валидации и верификации данных. Согласно Закону «Об обеспечении единства измерений» от 11 ноября 2019 г. № 254-З, методики, применяемые в сфере государственного регулирования, подвергаются обязательной аттестации, в порядке, агентством по техническому регулированию и метрологии.

Мишени для исследований, полученные с применением этих методик, могут также радиометрироваться на установках ДПИ-100 или УМФ-2000, кроме низкофоновых установок типа CANBERRA, для которых и разработана данная МВИ. Такого типа радиометры применяются во многих областных и республиканских радиологических и ветеринарных лабораториях, где проводятся аналитические работы по определению стронция-90 в фураже, продуктах животноводства, рыбе, воде. Данные методики уже сейчас очень ожидаемы, потому что аккредитованные лаборатории не имеют права работать с методиками, не прошедшими метрологический контроль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Москвин, Л. Н. Проблемы радиохимического контроля на атомных электростанциях / Л. Н. Москвин // Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов. – М.: Наука, 1989. – 183 с.
2. Стронций-90 в почвах: радиохимические и инструментальные методы определения / А. Е. Бахур, Л. И. Мануилова [и др.] // Научно-информационный журнал по радиационной безопасности Анри. – 2003. – № 1. – С. 20–28.
3. Развитие γ , x -спектрометрической методики для контроля загрязнённости почв ^{241}Am и Pu / А. В. Бушуев [и др.] // Препринт: МИФИ 013-96. – Москва, 1996. – 88 с.
4. Методические указания по радиационному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах внешней среды / А. Н. Марей [и др.]. – М.: Минздрав СССР, 1980. – 337 с.
5. Методические указания по определению содержания стронция-90 и цезия-137 в почвах и растениях: методические указания для радиологического контроля / А. В. Кузнецов [и др.]; под ред. Л. М. Державина. – М., 1985.
6. МВИ.МН 1932-2003. Методика радиохимического определения удельной активности ^{90}Sr в почвах и растениях без разделения в системе стронций-кальций. Введ. 28.08.2003. – Минск, 2003.
7. МВИ.МН 2459-2006. Экстракционно-хроматографический метод выделения и определения активности ^{90}Sr с применением газового пропорционального счетчика в продукции растениеводства и природных водах. Введ. 14.03.06. – Минск, 2006.