СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья
УДК 613.648.4:006.88(91)
https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-3-41-52

Новые типы стандартных образцов в области измерений ионизирующих излучений

Т. И. Шильникова ✉, Г. В. Жуков, М. С. Эпов

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия
✉ shti@vniim.ru

Аннотация: В Российской Федерации обязательства соблюдения радиационной безопасности распространяются на всех юридических и физических лиц, в результате деятельности которых возможно облучение людей и окружающей среды. Защита от опасных ионизирующих излучений представляет собой совокупность законодательных, экономических и инженерно-технических мер. Частью этой системы является метрологическое сопровождение деятельности хозяйствующих субъектов.

Государственная поверочная схема для средств измерений активности радионуклидов, удельной активности радионуклидов, потока и плотности потока альфа-, бета-частиц и фотонов радионуклидных источников претерпела ряд изменений. В частности, в ней закреплена роль стандартных образцов как одного из основных средств передачи единиц удельной активности и активности радионуклидов от Государственного первичного эталона единиц активности радионуклидов, удельной активности радионуклидов, потока альфа-, бета-частиц и фотонов радионуклидных источников ГЭТ 6–2016 рабочим эталонам и средствам измерений.

Внесенные в Государственную поверочную схему изменения требуют разработки новых типов стандартных образцов в области ионизирующих излучений. В настоящей статье подняты основные вопросы разработки и утверждения типа стандартных образцов активности радионуклидов на основе смеси растворов радионуклидов и жидкого сцинтиллятора. Представлено подробное объяснение выбора радионуклидов, дано краткое описание метода характеризации, приведены метрологические характеристики разработанных стандартных образцов.

Разработанные и описанные в данной статье стандартные образцы выступают в качестве нового вида рабочих эталонов в соответствии с ГОСТ 8.033-2023. Авторы в общих чертах изложили концепцию дальнейшего развития разработки и применения новых типов стандартных образцов в области измерений активности и удельной активности альфа- и бета-излучающих радионуклидов.

Описанные в статье новые типы стандартных образцов полностью покроют потребность в средствах поверки приборов, принцип работы которых основан на детектировании ионизирующего излучения с помощью жидкого сцинтиллятора.

Ключевые слова: Государственная поверочная схема, стандартные образцы, обеспечение единства измерений, эталоны, радионуклид, радиационная безопасность

Принятые сокращения: СО – стандартный образец; ГПС – Государственная поверочная схема; ЖС – жидкосцинтилляционные методы; РАО – радиоактивные отходы; СИ – средства измерений; АЭС – атомные электростанции; ТВЭЛ – тепловыделяющие элементы; TDCR – метод отношений тройных-двойных совпадений (Triple to Double Coincidence Ratio); ФЭУ – фотоумножитель; ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений; ЖРО – жидкие радиоактивные отходы.

Ссылка при цитировании: Шильникова Т. И., Жуков Г. В., Эпов М. С. Новые типы стандартных образцов в области измерений ионизирующих излучений // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 3. С. 41–52. https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-3-41-52

Статья поступила в редакцию 22.11.2023; одобрена после рецензирования 29.05.2024; принята к публикации 25.09.2024

© Шильникова Т. И., Жуков Г. В., Эпов М. С., 2024

REFERENCE MATERIALS

Research Article

New Types of Reference Materials in the Field of Ionizing Radiation Measurements

Tatyana I. Shilnikova ✉, Grigory V. Zhukov, Mikhail S. Epov

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia
✉ shti@vniim.ru

Abstract: In the Russian Federation, obligations to comply with radiation safety apply to all legal entities and individuals whose activities may result in the irradiation of people and the environment. Protection from dangerous ionizing radiation is a combination of legislative, economic and engineering measures. Part of this system is metrological support for the activities of economic entities.

The State Verification Schedule for means measuring radionuclide activity flux and flux density of alfa-, beta-particles and photons of radionuclide source has undergone a number of changes. In particular, it establishes the role of reference materials as one of the main means of transferring units of specific activity and activity of radionuclides from the State Primary Standard for the units of radionuclide activity, specific activity of radionuclides, flux of alpha, beta particles and photons of radionuclide sources GET 6–2016 to working standards and measuring instruments.

The changes introduced into the State Verification Schedule require the development of new types of reference materials in the field of ionizing radiation. This article raises the main issues of development and approval of reference materials of radionuclide activity based on a mixture of radionuclide solutions and a liquid scintillator. A detailed explanation of the choice of radionuclides is presented, a brief description of the characterization method is given, and metrological characteristics of the developed reference materials are described.

The reference materials developed and described in this article act as a new type of working standards in accordance with GOST 8.033-2023. The authors outlined a concept for the further development and application of new types of reference materials in the field of measuring the activity and specific activity of alpha- and beta-emitting radionuclides.

The new types of reference materials described in the article will fully cover the need for means of verifying devices whose operating principle is based on detecting ionizing radiation using a liquid scintillator.

Keywords: State Verification Schedule, reference materials, ensuring the uniformity of measurements, standards, radionuclide, radiation safety

Abbreviations used: RM – reference material; SVS – State Verification Schedule; LS – liquid-scintillation method; RW – radioactive waste; MI – measuring instrument; NPP – nuclear power plants; FE – fuel element; TDCR – triple to double coincidence ratio; PMT – photomultiplier; FIF EUM – Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements; LRW – liquid radioactive waste.

For citation: Shilnikova T. I., Zhukov G. V., Epov M. S. New types of reference materials in the field of ionizing radiation measurements // *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(3):41–52 (In Russ.). https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-3-41-52

The article was submitted 22.11.2023; approved after reviewing 29.05.2024; accepted for publication 25.09.2024.

Введение

Нормативная база

Необходимость разработки нового типа СО в области измерений ионизирующих излучений обусловлена изменением ГПС для СИ активности радионуклидов, удельной активности радионуклидов, потока и плотности потока альфа-, бета-частиц и фотонов радионуклидных источников.

Основные изменения в ГПС связаны с введением передачи единиц удельной активности и активности

радионуклидов от ГЭТ 6–2016[1] рабочим эталонам и средствам измерений посредством применения СО и исключением передачи единиц активности и удельной активности с помощью растворов радионуклидов.

В настоящее время ГПС регламентирована ГОСТ 8.033-2023[2], введенным в действие приказом Росстандарта № 814-ст в качестве национального стандарта Российской Федерации (РФ)[3]. В соответствии с ГОСТ 8.033-2023 СО выполняют функции вторичных и рабочих эталонов для передачи единиц активности и удельной активности радионуклидов от ГЭТ 6–2016 средствам измерений. На сегодняшний день это единственный способ обеспечения прослеживаемости измерений удельной активности радионуклидов в растворах к первичному эталону.

Актуальность работы

Применение эталонов активности и удельной активности радионуклидов в растворах необходимо для решения целого ряда задач в области обеспечения радиационной безопасности, в частности:

– калибровки, поверки, испытаний радиометрической и спектрометрической аппаратуры;

– аттестации методик измерений;

– проведения межлабораторных сравнительных испытаний.

Основными средствами измерений активности и удельной активности альфа-излучающих и «чистых» бета-излучающих радионуклидов в растворах являются радиометры и спектрометры, принцип действия которых основан на ЖС.

Под «чистыми» бета-излучающими радионуклидами подразумеваются радионуклиды, у которых бета-распад происходит на основное состояние дочернего ядра и, следовательно, не сопровождается испусканием гамма-квантов, например ^{3}H, ^{14}C, ^{63}Ni, ^{99}Tc, ^{90}Sr и пр. Обеспечение точных измерений с помощью ЖС приборов, используемых в области радиоэкологического мониторинга, при переработке и утилизации РАО на объектах атомной промышленности и пр., служит гарантией радиационной безопасности персонала, населения и окружающей среды.

Особенностью действующих методик поверки этих приборов является необходимость приготовления счётных образцов из растворов радионуклидов и жидкого сцинтиллятора, что зачастую приводит к серьёзным ошибкам в определении метрологических характеристик и неверным заключениям о пригодности СИ.

Для исключения из методик поверки процедуры приготовления счетных образцов и перехода на использование доступных серийных средств поверки необходимо создание нового вида эталонов с требуемыми метрологическими характеристиками.

Целеполагание

Целью представленной работы является разработка и создание набора СО на основе смеси радионуклидных растворов и жидкого сцинтиллятора для применения в качестве рабочих эталонов 1-го разряда единиц активности радионуклидов в соответствии с ГОСТ 8.033-2023. Основные требования к метрологическим характеристикам СО:

1) соответствие требованиям ГОСТ 8.033-2023, предъявляемым к рабочим эталонам 1-го разряда;

2) соответствие требованиям, предъявляемым к метрологическим характеристикам средств поверки действующих методик поверки на ЖС приборы.

Для достижения цели определены первостепенные задачи:

– выбор радионуклидов для материала СО;

– разработка методики приготовления СО;

– определение аттестованных характеристик, включая показатели точности.

Материалы и методы

Обоснование выбора радионуклидов

Материал. В качестве материала-кандидата будущего СО выбраны радионуклиды ^{3}H, ^{14}C, ^{90}Sr+^{90}Y, ^{239}Pu, ^{241}Am. Отбор основан на степени значимости радионуклидов для обеспечения радиационной безопасности окружающей среды, населения и персонала радиационных объектов, а также с учетом действующих методик поверки.

Нормативная база. Воздействие техногенного ионизирующего излучения представляет опасность не только для человека, но и для окружающей среды. Основные принципы радиационной безопасности и требования радиационной защиты в РФ устанавливают Федеральный закон «О радиационной

[1] ГЭТ 6–2016 Государственный первичный эталон единиц активности радионуклидов, удельной активности радионуклидов, потока альфа-, бета-частиц и фотонов радионуклидных источников.

[2] ГОСТ 8.033-2023 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений активности радионуклидов, удельной активности радионуклидов, потока и плотности потока альфа-, бета-частиц и фотонов радионуклидных источников.

[3] О введении в действие межгосударственного стандарта : Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт).

безопасности населения»[4], а также документы НРБ-99/2009[5] и ОСПОРБ-99/2010[6], требования и нормативы которых обязательны для всех юридических и физических лиц, в результате деятельности которых возможно облучение людей.

Источники загрязнения. Ключевыми источниками радиационного загрязнения являются АЭС, другие предприятия ядерно-топливного цикла, включающие заводы по очистке урановой руды, переработке гексафторида урана, производству ТВЭЛ и сборок, переработке отработавшего топлива и захоронению радиоактивных отходов. Вклад в радиационное загрязнение вносят также атомное судоходство, экспериментальные и исследовательские ядерные реакторы, устройства с ядерными зарядами для использования в мирных целях, деятельность с использованием радиоактивных изотопов в науке, промышленности и медицине. Контроль технологических процессов на радиационно-опасных объектах, ограничение выброса (сброса) радионуклидов в окружающую среду, система надзора за перемещением ядерных материалов и радиоактивных веществ позволяет минимизировать техногенное облучение до допустимого уровня, не превышающего установленные НРБ-99/2009 пределы доз облучения населения и персонала.

Объекты контроля. Важнейшими объектами контроля в области радиационной безопасности являются атмосферный воздух, почва, вода открытых водоемов, питьевая вода, продовольственное сырье, пищевые продукты. Контроль основных параметров, характеризующих радиационную безопасность населения и радиоактивное загрязнение объектов окружающей среды, осуществляют органы государственного санитарно-эпидемиологического надзора, лаборатории производственного контроля и аккредитованные в соответствующих областях измерений лаборатории радиационного контроля.

Параметры контроля. В перечне основных контролируемых параметров НРБ-99/2009 указаны удельная и объемная активность естественных и техногенных радионуклидов в атмосферном воздухе и почве, суммарная активность альфа- и бета-излучающих радионуклидов в воде открытых водоемов и питьевой воде, содержание цезия-137 и стронция-90 в продовольственном сырье и пищевых продуктах.

К контролируемым естественным радионуклидам относятся элементы природных радиоактивных рядов тория (родоначальник – Th-232), радия (родоначальник – U-238), актиния (родоначальник – U-235) и калий-40. Измерения активности природных радионуклидов основаны на регистрации гамма-излучения и не представляют серьезных трудностей, благодаря доступности современной спектрометрической аппаратуры и надежных методик измерений активности гамма-излучающих радионуклидов. То же самое относится и к искусственным гамма-излучающим радионуклидам, для которых измерения активности безукоризненно отработаны со времен Чернобыльской аварии, послужившей катализатором оперативной разработки методов измерений активности радионуклидов, выбрасываемых в окружающую среду при ядерной аварии. Несмотря на почти 40-летний период, прошедший со дня аварии, контроль содержания цезия-137, стронция-90 (период полураспада составляет около 30 лет), содержащихся в реакторных выбросах после взрыва, остается значимым для оценки радиационной обстановки и прогнозирования отдаленных последствий радиационных аварий. В отличие от цезия-137, бета-распад которого сопровождается испусканием гамма-квантов с энергией 661,655 кэВ, стронций-90 является чистым бета-излучателем, для регистрации которого не годятся методы гамма-спектрометрии.

Измерения активности альфа-излучающих и чистых бета-излучающих радионуклидов имеют свою специфику, обусловленную механизмом взаимодействия альфа- и бета-излучения с веществом. Альфа-частицы и электроны с малой энергией имеют очень низкую проникающую способность, поэтому для их регистрации требуются детектирующие устройства с безоконными детекторами для минимизации поглощения излучения во входном окне детектора. Более того, измеряемые счетные образцы должны быть настолько тонкими, чтобы исключить поглощение электронов и альфа-частиц внутри материала счетного образца, что приводит к трудоемкому процессу пробоподготовки, вносящему значительный вклад в неопределенность результата измерений.

Метод измерений. Один из самых эффективных способов создания требуемых условий детектирования и ухода от трудоемкого приготовления образцов – это реализация 4π–геометрии измерений. Такой метод реализован в устройствах, использующих в детектирующих системах жидкий сцинтиллятор, в который вводится аликвота анализируемой пробы, содержащей контролируемые радионуклиды.

[4] О радиационной безопасности населения: Федер. закон Рос. Федерации.

[5] Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523–09. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009): Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации.

[6] Санитарные правила и нормативы СП 2.6.1.2612–10. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010): Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации.

Средства измерений. В настоящее время применяются несколько типов коммерческих приборов с детектирующими системами на основе ЖС и одного, двух или трех ФЭУ. Самые распространенные СИ[7]:

– радиометры портативные спектрометрические TRIATHLER (18654 – регистрационный номер в ФИФ ОЕИ);

– радиометры альфа-бета-излучения спектрометрические Tri-Carb и Quantulus (19792; 76815–19 – регистрационные номера в ФИФ ОЕИ);

– радиометры жидкостные сцинтилляционные спектрометрические SL-300 (41666–09 – регистрационный номер в ФИФ ОЕИ);

– комплексы спектрометрические СКС-07П «Кондор» (19954–10 – регистрационный номер в ФИФ ОЕИ).

Перечень радионуклидов для поверки. В методиках поверки, разработанных при утверждении типа вышеперечисленных СИ, в качестве основных средств поверки указаны растворы радионуклидов ^{3}H, ^{14}C, ^{90}Sr, ^{239}Pu. Перечень радионуклидов для поверки сформирован с учетом области применения, назначения, требований к метрологическим характеристикам и результатов испытаний в целях утверждения типа СИ.

Среди вышеперечисленных радионуклидов только ^{3}H и ^{14}C являются составной частью естественного радиационного фона, обусловленного взаимодействием высокоэнергетических частиц космического излучения (быстрые протоны, нейтроны и пр.) с ядрами атмосферных элементов (азот, кислород, аргон). Если бы возникновение ^{3}H и ^{14}C ограничивалось исключительно космогенными факторами, их концентрация в окружающей среде была бы крайне незначительна и не представляла опасности для человека. Однако эти радионуклиды, наряду с ^{90}Sr, ^{239}Pu и ^{241}Am, имеют также искусственное происхождение, и контроль их содержания является жизненно важной необходимостью.

Тритий образуется в реакторах всех типов при эксплуатации на АЭС, образование трития происходит в ТВЭЛах, материале замедлителя нейтронов, регулирующих стержнях, теплоносителе первого контура. Основными источниками поступления трития в окружающую среду являются выбросы и жидкие сбросы АЭС, а также радиохимических предприятий по сбору, переработке и хранению жидких радиоактивных отходов.

Концентрация трития в газообразном состоянии в атмосфере несопоставима мала по сравнению с содержанием трития в водоемах, так как тритий с осадками поступает из воздуха в водоемы и почву, из которой в свою очередь вместе с грунтовыми водами опять попадает в водоем, в которых содержится в виде тритиевой воды.

Тритиевая вода (T_2O) – вода, в которой атомы стабильного изотопа водорода (протия (^{1}H)) замещены атомами радиоактивного изотопа водорода – трития (^{3}H). Химические и физические свойства T_2O почти не отличаются от протиевой воды H_2O, чем объясняется механизм распространения тритиевой воды в организме человека и его высокий уровень радиотоксичности. Тритий распадается путем стопроцентного бета-минус перехода на основное состояние стабильного изотопа гелия: $^{3}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + e^{-} + \tilde{\nu}_{e}$, период полураспада трития составляет 12,312 лет.

При бета-распаде трития испускаются электроны, имеющие непрерывный спектр, с очень низкой максимальной энергией 18,564 кэВ. Внешнее облучение электронами с такой энергией не может нанести вред человеку, поэтому опасность представляет исключительно внутреннее облучение. При попадании в организм человека тритий участвует во всех метаболических процессах, воздействует на клетки и молекулы, повреждая их структуру и разрушая молекулярные связи, что может привести к тяжелым патологическим изменениям.

Последствия ядерных испытаний и радиационных аварий на АЭС существенно повысили содержание трития в поверхностных и грунтовых водах особенно на близлежащих к полигонам и атомным объектам территориях, но не настолько, чтобы можно было говорить об экологической катастрофе или ситуации радиационной опасности для человечества. Тем не менее, контроль содержания трития является обязательной составляющей радиационной безопасности, так как невозможно полностью исключить выбросы и сброс трития, образованного в ядерных реакторах при штатной эксплуатации АЭС, и попадание трития в окружающую среду при захоронении жидких радиоактивных отходов.

Для обнаружения ^{3}H в жидких средах (тритиевой воды) не существует других методов кроме использования ЖС. Измерение открытого источника из трития невозможно, так как будет происходить постоянное неконтролируемое поступление трития в воздух рабочего помещения. Зарегистрировать бета-излучение закрытого источника трития нельзя по той простой причине, что электроны не вылетят из защитного слоя источника из-за низкой энергии электронов.

Радиоактивный изотоп углерода ^{14}C, как и тритий, имеет природное и техногенное происхождение. Естественный ^{14}C образуется в верхних слоях

[7] Приведенные ниже регистрационные номера СИ смотреть в ФИФ ОЕИ (Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений) по ссылке https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4

атмосферы под воздействием космического излучения в ядерной реакции со стабильным изотопом азота ^{14}N и не представляет радиационной опасности, так как его содержание считается пренебрежимо малым. Искусственный углерод-14 является продуктом взаимодействия реакторных нейтронов с элементами теплоносителя и замедлителя в ядерном реакторе, особенно много углерода-14 образуется в реакторах с графитовым замедлителем. ^{14}C является чистым бета-излучающим радионуклидом с максимальной энергией испускаемых электронов 156 кэВ и периодом полураспада 5700 лет. При β^- распаде углерод превращается в стабильный изотоп азота ^{14}N: $^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}H + e^- + \tilde{\nu}_e$.

В организме человека содержится примерно постоянное количество стабильного изотоп углерода – ^{12}C и радиоактивного изотопа углерода – ^{14}C, участвующих в необходимом для жизни углеродном обмене. Дополнительное внутреннее облучение углеродом представляет серьезную угрозу в силу его участия во всех биохимических процессах, поэтому оценка содержания ^{14}C в воде является обязательной во всех зонах наблюдения радиационных объектов. Для измерений удельной активности ^{14}C в воде также применяются ЖС приборы.

Еще одним крайне опасным для человека бета-излучателем является ^{90}Sr, образующийся в цепочке распада продуктов деления урана-235 в ядерном реакторе. При β^- распаде ^{90}Sr с периодом полураспада 28,80 лет превращается в радиоактивный ^{90}Y, который в свою очередь с периодом полураспада 2,668 дня распадается путем β^- перехода на основное состояние стабильного изотопа циркония – ^{90}Zr: $^{90}_{38}Sr \rightarrow {}^{90}_{39}Y + e^- + \tilde{\nu}_e$; $^{90}_{39}Y \rightarrow {}^{90}_{40}Zr + e^- + \tilde{\nu}_e$.

Радиоактивное равновесие между ^{90}Sr и ^{90}Y устанавливается довольно быстро, буквально за 2–3 недели, поэтому человек будет в равной степени подвергаться облучению стронцием-90 с максимальной энергией электронов 545,9 кэВ и иттрием-90 с максимальной энергией электронов 2278,7 кэВ. Внешнее облучение ^{90}Sr и ^{90}Y не приводит к высоким дозовым нагрузкам. Поступление внутрь организма является чрезвычайно опасным, так как стронций является остеотропным радиоактивным изотопом, основное накопление которых происходит в костях и костном мозге. Именно поэтому контроль содержания стронция-90 является обязательным в питьевой воде и пищевых продуктах.

Практически все альфа-излучающие радионуклиды являются абсолютно безопасными при внешнем облучении, так как альфа-частицы поглощаются даже наружным кожным покровом. Внутреннее поражающее действие альфа-частиц считается самым опасным видом воздействия ионизирующего излучения на организм человека, в связи с чем существуют очень жесткие критерии для нормирования удельной активности альфа-излучающих радионуклидов в питьевой воде и продуктах питания в соответствии с МР 2.6.1.0064–2012[8].

^{239}Pu образуются в активной зоне реактора в результате ядерных реакций ^{238}U с избыточными нейтронами. В свою очередь, из ^{239}Pu в последующих ядерных реакциях образуется ^{241}Pu, который с периодом полураспада примерно 14 лет распадается в ^{241}Am. Таким путем ^{241}Am, период полураспада которого составляет 432,6 года, накапливается в отработанном ядерном топливе и представляет одну из основных проблем при переработке отходов ядерных реакторов.

Обнаружение и оценка удельной активности вышеперечисленных радионуклидов в контролируемых объектах представляет собой одну из первостепенных задач радиационного контроля, нацеленных на обеспечение безопасности и соблюдение регламентируемых норм по облучению населения.

Метод, реализуемый при определении метрологических характеристик СО

Характеризация, или определение аттестованных значений активности радионуклидов СО, выполняется методом TDCR на установке УЭА-6 из состава ГЭТ 6–2016.

Установка УЭА-6 для реализации метода TDCR разработана и создана во ВНИИМ в рамках двустороннего научно-технического сотрудничества с французским национальным метрологическим институтом Laboratoire National Henri Becquerel (LNHB). По завершении работ, в 2013 г., были проведены трехсторонние сличения между ВНИИМ, LNE-LNHB (Франция) и CPST (Литва) по измерению удельной активности тритиевой воды [1]. Раствор трития, имеющий прослеживаемость к опорному значению, согласованному в пределах расширенной неопределенности, установленному ключевыми международными сличениями CCRI(II)-K2.H-3, проведенными пилотной лабораторией LNE-LNHB. Результаты измерений удельной активности трития, представленные ВНИИМ, согласовались в пределах расширенной неопределенности ($k=2$) с опорным значением CCRI(II)-K2.H-3 [2].

В 2015 г. были проведены дополнительные международные сличения CCRI(II)-S12 [3] по расчету активности и стандартной неопределенности для образцов с тритиевой водой, измеренных методом TDCR. Сличения проводились в виртуальном формате, участникам были

[8] МР 2.6.1.0064–2012 Радиационный контроль питьевой воды методами радиохимического анализа: Методические рекомендации.

отправлены результаты измерений образцов с тритиевой водой, полученные на TDCR-установке в LNE-LNHB. Цель сличений заключалась в сравнении результатов обработки одинаковых экспериментальных данных и оценке стандартной неопределенности полученных результатов. В сличениях приняли участие 22 страны, результат ВНИИМ находился в хорошем согласии с представленными результатами других участников и опорным значением LNE-LNHB, являвшимся пилотной лабораторией сличений. Необходимость подобных сличений объясняется сложностью корректного учета параметров метода TDCR, влияющих на неопределенность результата измерений.

Успешное участие в вышеперечисленных сличениях подтверждает измерительные возможности ВНИИМ в части измерений активности и удельной активности не только ^{3}H, но и других чистых бета-излучающих радионуклидов, в соответствии с руководящим документом по CIPM MRA «Guidance on Applying the Measurement Methods Matrix (MMM) in Using Comparison Results to Support CMCs».

Детальное описание метода TDCR выходит за рамки данной статьи. Однако отметим, что метод был разработан в 80-х гг. прошлого века польскими учеными K. Pochwalski и R. Broda [4]. Метод основан на применении детектирующей системы с тремя симметрично расположенными вокруг сцинтиллятора фотоумножителями, использовании статистической модели распределения сцинтилляционных фотонов и численном моделировании эффективности. Алгоритм вычисления эффективности регистрации и параметров модели, основанный на методе нелинейной оптимизации функции нескольких переменных Нелдера-Мида, реализован в программе TDCR07C, которая находится в открытом доступе и предназначена для использования исключительно в научных целях. Программа имеет встроенную библиотеку с ядерными данными чистых бета-излучающих (^{3}H, ^{63}Ni, ^{14}C, ^{90}Sr и пр.) и некоторых электронозахватных радионуклидов.

Благодаря успешному совместному проекту компании CAEN (Италия) и LNE-LNHB по разработке и исследованиям цифровых методов обработки, в последние 10 лет широкое распространение получило использование в TDCR-установках коммерческих многоканальных цифровых модулей CAEN. Основными преимуществами применения модуля является обработка информации с возможностью off-line изменения уровня дискриминации, значений «мертвого» и разрешающего времени, и, соответственно, снижения неопределенности измерений за счет повышения точности устанавливаемых параметров. В установке УЭА-6 также применяется модуль цифровой обработки аналоговых сигналов CAEN Digitizer N6720 с частотой дискретизации 250 МГц.

В 2016 г. установка УЭА-6 была включена в состав усовершенствованного ГЭТ 6–2016 и в настоящее время применяется для измерений активности и удельной активности чистых бета-излучающих радионуклидов и альфа-излучающих радионуклидов в растворах.

Характеризация СО, оценивание однородности и стабильности

Материалом СО является смесь радионуклидного раствора радионуклида и жидкого сцинтиллятора Ultima Gold, объем смеси составляет не менее 10 см^3. Смесь помещена во флакон из полиэтилена вместимостью 20 см^3, флакон закрыт завинчивающейся крышкой и дополнительно загерметизирован термоусадочным колпаком.

Для проведения испытаний в целях утверждения типа СО были выполнены измерения активности радионуклида каждого экземпляра из 5 приготовленных наборов. Набор состоит из 5 экземпляров, каждый экземпляр содержит один радионуклид ^{3}H, ^{14}C, $^{90}Sr+^{90}Y$, ^{239}Pu, ^{241}Am.

По результатам характеризации все полученные значения активности радионуклидов находятся в интервале от 500 до 5 000 Бк, стандартная неопределенность измеренной активности не превышает 1,5 % для каждого бета-излучающего радионуклида и не превышает 1 % для альфа-излучающих радионуклидов ^{239}Pu, ^{241}Am. Альфа-излучающие радионуклиды в ЖС регистрируются практически со 100-процентной вероятностью, что подтверждается полученными значениями эффективности регистрации альфа-частиц, равными 99,5 % для ^{241}Am и 99,6 % – для ^{239}Pu.

Влиянием послеимпульсов, являющихся частым эффектом при взаимодействии альфа-частиц с ЖС, на результат измерений активности и на его неопределенность можно пренебречь благодаря применению модуля цифровой обработки аналоговых сигналов CAEN Digitizer.

Основной вклад в неопределенность для бета-излучающих радионуклидов ^{3}H, ^{14}C, $^{90}Sr+^{90}Y$ вносят составляющие от применяемой статистической модели и параметра ионизационного гашения.

Оценивание межэкземплярной однородности СО не требуется, поскольку каждому экземпляру СО приписывается свое аттестованное значение. Внутриэкземплярная однородность СО гарантируется процедурой приготовления СО активности радионуклидов из применяемых исходных материалов, так как растворы радионуклидов считаются «идеальными»

растворами. Оценка неопределенности от внутриэкземплярной неоднородности не проводилась, поскольку ее вклад учитывается при оценке неопределенности характеризации СО.

Оценивание стабильности выполнены в соответствии с положениями и алгоритмами, установленными в ГОСТ ISO Guide 35. Исследования стабильности проводились в течение 12 месяцев, что позволило увеличить изначально установленный срок годности СО с 1 г. до 3 лет. Для определения временного тренда аттестованных значений активности радионуклидов используется линейная зависимость, так как не существует известной модели деградации материала СО. Учет кинетического механизма изменения активности выполнен приведением всех результатов измерений активности на одну и ту же дату с учетом закона радиоактивного распада. Максимальный полученный наклон линейной зависимости составил 0,05. Относительная стандартная неопределенность, вызванная нестабильностью СО за 36 месяцев не превышает 0,8 %.

Подтверждение стабильности СО является дополнительным свидетельством внутриэкземплярной однородности, так как метод TDCR применим исключительно для образцов с равномерно распределенным по объему сцинтиллятора радионуклидом.

Относительная расширенная неопределенность ($k=2$) аттестованного значения СО рассчитана по формуле

$$U = 2 \cdot \sqrt{u_{char}^2 + u_{st}^2},$$

где u_{st} – относительная стандартная неопределенность от стабильности, %;

u_{char} – относительная стандартная неопределенность от характеризации, %.

Полученные значения относительной расширенной неопределенности ($k=2$) аттестованного значения каждого экземпляра СО не превышают 4 %.

Заключение

На основании положительных результатов испытаний в целях утверждения типа СО приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 ноября 2023 г. № 2379 утвержден новый тип СО активности радионуклидов (набор АР-ЖС-ВНИИМ), регистрационный № ГСО 12375–2023/ГСО 12379–2023[9], производитель СО – ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», серийное производство.

Работы выполнены в рамках НИР «Разработка и создание набора ГСО на основе смеси радионуклидных растворов и жидкого сцинтиллятора» в целях реализации Программы деятельности ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

СО применяется в качестве рабочего эталона активности 1-го разряда в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений активности радионуклидов, удельной активности радионуклидов, потока и плотности потока альфа-, бета-частиц и фотонов радионуклидных источников.

Установленный срок годности СО составляет 3 года (после внесения изменений в описание типа).

Несмотря на успешное завершение работ, нельзя сказать, что это финальная стадия разработки СО

[9] ФИФ ОЕИ. https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19

Таблица 1. Нормированные метрологические характеристики СО
Table 1. Standardized metrological characteristics of CRMs

Номер ГСО в наборе	Индекс СО в наборе	Интервал допускаемых аттестованных значений активности радионуклида		Допускаемое значение относительной расширенной неопределенности аттестованного значения СО (при $k=2$)*, %
		Радионуклид	Бк	
ГСО 12375–2023	АР-ЖС-1-ВНИИМ	H-3	500–5 000	5
ГСО 12376–2023	АР-ЖС-2-ВНИИМ	C-14	500–5 000	5
ГСО 12377–2023	АР-ЖС-3-ВНИИМ	Sr-90+Y-90	500–5 000	5
ГСО 12378–2023	АР-ЖС-4-ВНИИМ	Pu-239	500–5 000	5
ГСО 12379–2023	АР-ЖС-5-ВНИИМ	Am-241	500–5 000	5

* Численно равно границам относительной погрешности аттестованного значения СО ± δ (в %) для P = 0,95.

активности на основе растворов радионуклидов и ЖС. Основным обоснованием продолжения работ в данной области является необходимость увеличения срока годности СО. По истечении срока эксплуатации СО переходят в разряд ЖРО и подлежат передаче на захоронение в соответствии с Федеральным законом № 190-ФЗ[10], тем самым увеличивая вклад в глобальное радиоактивное загрязнение окружающей среды.

Накопление РАО является неотъемлемой частью современного мира, который уже невозможно представить без ядерной энергетики, современных промышленных технологий, использующих радиоактивные изотопы, или достижений ядерной медицины. Сведение к минимуму опасности обращения с РАО для человека и окружающей среды считается одной из самых серьезных радиоэкологических проблем, требующих существенных технических и организационных затрат.

Разработка радионуклидных источников и СО, безопасная эксплуатация которых может осуществляться в течение длительного срока, является приоритетной проблемой, направленной на поддержание и сохранение нормальной радиоэкологической обстановки. Исследование стабильности в течение нескольких последующих лет с большой вероятностью позволит увеличить срок годности СО, которые описаны в данной статье, но есть и другой путь, который представляется более перспективным и эффективным.

Создание в перспективе СО, являющихся аналогом негашеных стандартов NIST (США) со сроком службы не менее 10 лет, полностью покроет потребность в средствах поверки ЖС приборов и послужит импортозамещением контрольных источников, которые необходимы для регулярного самотестирования радиометров альфа-бета-излучения спектрометрических Tri-Carb и Quantulus. Разработка таких СО требует внедрения технологии удаления снижающего световыход сцинтиллятора кислорода из смеси раствора радионуклида и ЖС и последующей надежной герметизации стеклянных флаконов. Разработку технологии изготовления негашеных стандартов можно считать одной их первоочередных задач по обеспечению эталонами ЖС радиометрии и спектрометрии для поддержания единства измерений в этой области.

Другой, не менее важный вопрос,– оценка потребностей измерительных лабораторий в СО для калибровки ЖС, используемых для проведения измерений удельной активности альфа-излучающих и чистых бета-излучающих радионуклидов в жидких средах. Перечень радионуклидов может быть значительно расширен по сравнению с представленными в наборе АР-ЖС-ВНИИМ в зависимости от решаемых задач. При необходимости построения кривой гашения могут быть разработаны СО с добавками химических гасителей, например, четыреххлористого углерода CCl4. Аналогичные СО требуются не только для калибровки, но и для проведения межлабораторных сравнительных испытаний и контроля точности методик измерений.

И в завершение приведем информацию, относящуюся к проведению поверки уже утвержденных СИ с использованием нового типа СО (набор АР-ЖС-ВНИИМ). В настоящее время планируется разработка национального стандарта «ГСИ. Жидкосцинтилляционные радиометры. Методика поверки», утверждение которого позволит унифицировать средства и методы поверки для эксплуатируемых и вновь разрабатываемых СИ. Намечены работы по внесению изменений в действующие методики поверки. До тех пор, пока изменения не вступят в силу, рекомендуется использовать СО в качестве средств поверки на основании введения в действие ГОСТ 8.033-2023.

Благодарности: Авторы благодарят за помощь в подготовке и выполнении работ:

– руководителя отделения ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», канд. техн. наук Сергея Викторовича Медведевских;

– главного специалиста ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», канд. хим. наук Александра Валерьевича Вячеславова;

– руководство ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»: финансирование работ осуществлялось ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» в рамках внутренней научно-исследовательской работы (НИР) «Разработка и создание набора ГСО на основе смеси радионуклидных растворов и жидкого сцинтиллятора».

Acknowledgments: The authors are grateful to Sergey V. Medvedevskikh, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM); Alexander V. Vyacheslavov, Cand. Sci. (Chem.), Chief Specialist of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM); Leadership of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM); financing of the work was carried out by D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM).

Вклад соавторов: Шильникова Т. И.– разработка концепции исследований, подготовка статьи;

[10] Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации : Федеральный закон.

Жуков Г. В.– контроль проведения исследований, курирование данных; Эпов М. С.– проведение исследовательских работ, программирование.

Contribution of the authors: Shilnikova T. I.– development of the research, preparation of the article; Zhukov G. V.– control of research and results; Epov M. S.– research and programming.

Конфликт интересов. Автор заявляет, что у них нет потенциального конфликта интересов в связи с исследованием, представленным в данной статье.

Conflict of interest. The author declares no conflict of interest.

Финансирование: Работы выполнены в рамках НИР «Разработка и создание набора государственных стандартных образцов на основе смеси радионуклидных растворов и жидкого сцинтиллятора», организованной ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Funding: The work was carried out within the research work «Development and creation of a set of CRMs based on a mixture of radionuclide solutions and a liquid scintillator» organized by the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. (3)H activity comparison between FTMC, VNIIM and LNE-LNHB / *P. Cassette* [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. 2016. Vol. 109. P. 41–43. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.11.063
2. Results of the CCRI(II)-K2. H-3 key comparison 2018: measurement of the activity concentration of a tritiated-water source / *P. Cassette* [et al.] // Metrologia. 2020. Vol. 57(1A). P. 06004. https://doi.org/10.1088/0026–1394/57/1A/06004
3. Results of the CCRI(II)-S12.H-3 supplementary comparison: comparison of methods for the calculation of the activity and standard uncertainty of a tritiated-water source measured using the LSC-TDCR method / *P. Cassette* [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. 2018. Vol. 134. P. 257–262. http://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.07.007
4. *Broda R., Pochwalski K.* The enhanced triple to double coincidence ratio (ETDCR) method for standardization of radionuclides by liquid-scintillation counting // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment. 1992. A312. P. 85–89.

REFERENCES

1. Cassette P., Butkus P., Gudelis A., Shilnikova T. (3)H activity comparison between FTMC, VNIIM and LNE-LNHB. *Applied Radiation and Isotopes*. 2016;109:41–43. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.11.063
2. Cassette P., Arinc A., Capogni M. C., De Felice P., Dutsov C., Galea R. et al. Results of the CCRI(II)-K2. H-3 key comparison 2018: measurement of the activity concentration of a tritiated-water source. *Metrologia*. 2020;57(1A):06004. https://doi.org/10.1088/0026–1394/57/1A/06004
3. Cassette P., Altzitzogloub T., Antohec A., Rossid M., Arince A., Capognif M. et al. Results of the CCRI(II)-S12.H-3 supplementary comparison: comparison of methods for the calculation of the activity and standard uncertainty of a tritiated-water source measured using the LSC-TDCR method. *Applied Radiation and Isotopes*. 2018. Vol. 134. P. 257–262. http://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.07.007
4. Broda R., Pochwalski K. The enhanced triple to double coincidence ratio (ETDCR) method for standardization of radionuclides by liquid-scintillation counting. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment. 1992; A312:85–89.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

ГОСТ ISO Guide 35 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации) = Reference materials – General and statistical principles for certification. М. : Стандартинформ, 2017. 65 с.

ГОСТ 8.033-2023 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений активности радионуклидов, удельной активности радионуклидов, потока и плотности потока альфа-, бета-частиц и фотонов радионуклидных источников = State system for the uniformity of measurements. State verification schedule for means measuring radionuclide activity, specific radioactivity, flux and flux density of a-, (3-particles and photons of radionuclide sources. М. : Российский институт стандартизации. 2023. 7 с.

ГЭТ 6–2016 Государственный первичный эталон единиц активности радионуклидов, удельной активности радионуклидов, потока альфа-, бета-частиц и фотонов радионуклидных источников / Институт-хранитель ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397939 (дата обращения: 15.09.2023).

МР 2.6.1.0064–2012 Радиационный контроль питьевой воды методами радиохимического анализа: Методические рекомендации. М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013. 74 с.

СанПиН 2.6.1.2523–09 Санитарные правила и нормативы. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009): Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 7 июля 2009 года № 47 // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов [сайт]. URL: https://docs.cntd.ru/document/902170553?ysclid=lzich1bbhn439678756 (дата обращения: 15.09.2023).

СП 2.6.1.2612–10 Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010): Постановление главного санитарного врача Российской Федерации от 26 апреля 2010 г. № 40 : С изменениями и дополнениями от 16 сентября 2013 г. // Информационно-правовой портал «Гарант» [сайт].
https://base.garant.ru/12177986/53f89421bbdaf741eb2d1ecc4ddb4c33/?ysclid=lz6xr14kv4304096501 (дата обращения: 15.09.2023).

ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry (дата обращения: 15.09.2023).

Координация всемирной системы измерений для обеспечения сопоставимых и признанных на международном уровне результатов измерений // Международное бюро мер и весов (МБМВ; франц. Bureau International des Poids et Mesures, BIPM) : официальный сайт. URL: https://www.bipm.org/en/committees/cc/ccri/publications (дата обращения: 15.09.2023).

О введении в действие межгосударственного стандарта : Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) от 6 сентября 2023 г. № 814-ст. // Информационно-правовой портал «Гарант» [сайт]. URL: https://base.garant.ru/407724396/?ysclid=lzkznwmhd2432930303 (дата обращения: 15.09.2023).

О радиационной безопасности населения: Федер. закон Рос. Федерации 9 января 1996 года № 3-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 5 декабря 1995 года (в редакции от 18.03.2023 № 67-ФЗ) // Росс. газета. 1996. 17 января.

Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации : Федеральный закон от 11 июля 2011 г. № 190-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 29 июня 2011 года: одобрен Советом Федерации 6 июля 2011 года: С изменениями и дополнениями от 21 декабря 2021 г. // Информационно-правовой портал «Гарант» [сайт]. URL: https://base.garant.ru/12187848/?ysclid=lzie4kyx2i355844983 (дата обращения: 15.09.2023).

Радиационный контроль питьевой воды методами радиохимического анализа: Методические рекомендации. М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013. 74 с.

Санитарные правила и нормативы СП 2.6.1.2612–10. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010): Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 26 апреля 2010 г. № 40 // Информационно-правовой портал «Гарант» [сайт].
URL: https://base.garant.ru/12177986/53f89421bbdaf741eb2d1ecc4ddb4c33/?ysclid=lzicqjoodv114893884 (дата обращения: 15.09.2023).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шильникова Татьяна Ивановна – заместитель руководителя отдела измерений ионизирующих излучений, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: shti@vniim.ru

Жуков Григорий Васильевич – и. о. руководителя отдела измерений ионизирующих излучений, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: zgv@vniim.ru

Эпов Михаил Сергеевич – инженер, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: m. s.epov@vniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Tatyana I. Shilnikova – Deputy Head of the Ionizing Radiation Measurement Department, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave.., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: shti@vniim.ru

Grigory V. Zhukov – Acting Head of the Ionizing Radiation Measurements Department, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave.., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: zgv@vniim.ru

Mikhail S. Epov – Engineer, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave.., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: m. s.epov@vniim.ru