

# Optimization of Parameters of the Measurement and Estimation to Accuracy of the Determination Gamma-Active Radionuclides in Soils by Method Gamma Spectroscopy

O.I. Symkanych<sup>1</sup>, S.N. Sukharev<sup>1\*</sup>, V.T. Maslyuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Uzhgorod National University, Department of Chemistry, Pidhirna St., 46, Uzhgorod, 88000, \*e-mail: ssukharev@ukr.net;

<sup>2</sup> Institute of Electron Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Universitetska St., 21, Uzhgorod, 88017

Received: February 10, 2014; Accepted: June 28, 2014

*Terms of sampling and modes of the measurement of the natural radioactivity to ensure the accuracy of determination radionuclides natural series  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  and technogenic  $^{137}\text{Cs}$  in samples of soils of Transcarpathian protected areas were discussed. The subject of optimization was sample preparations condition of soils, times of measurement, the choice of specific set of gamma-active radionuclides as labels for  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  series and energy their gamma-quantum. The validity of the gamma-active radionuclide's determinations is confirmed on base of the determination of the total contents potassium in soils by method flame spectrophotometry as well as specific activity of  $^{40}\text{K}$  in these soils with recalculation on total content of potassium.*

**Keywords:** series  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , Ge(Li)-detector efficiency, accuracy of result, time of measurement, radio-ecological monitoring

## Оптимізація параметрів вимірювання та оцінка точності визначення гамма-активних радіонуклідів у ґрунтах методом гамма-спектроскопії

O.I. Симканич<sup>1</sup>, С.М. Сухарев<sup>1\*</sup>, В.Т. Маслюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46, \*e-mail: ssukharev@ukr.net

<sup>2</sup> Інститут електронної фізики НАН України, 88017, м. Ужгород, вул. Університетська, 21

Надійшла: 10 лютого 2014 р; Прийнята до друку: 28 червня 2014 р

*Обговорені умови пробовідбору та режими вимірів природної радіоактивності для забезпечення точності визначення гамма-активних нуклідів природних рядів  $^{238}\text{U}$  і  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  і техногенного  $^{137}\text{Cs}$  у зразках ґрунтів заповідних територій Закарпаття. Предметом оптимізації є умови підготовки зразків ґрунту, часу їх вимірювання, вибору певних наборів гамма-активних радіонуклідів як міток рядів  $^{238}\text{U}$  і  $^{232}\text{Th}$  та енергій їх гамма-квантів. На основі визначення валового вмісту Калію у ґрунтах методом попім'яної спектрофотометрії, а також даних питомої активності  $^{40}\text{K}$  у цих ґрунтах з перерахунком на валовий вміст Калію, доведена валідність методики визначення гамма-активних радіонуклідів методом гамма-спектрометрії.*

**Ключові слова:** ряди  $^{238}\text{U}$  і  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , Ge(Li)-детектор, точність визначення, час вимірювання, радіоекологічний моніторинг

### Вступ

Ядерно-фізичні методи ідентифікації хімічних елементів за їх ізотопним складом мають високу чутливість, є універсальними щодо маси, консистенції та розміру досліджуваних зразків, що створює унікальні можливості для розвитку нових радіологічних методик. Традиційною задачею радіоекології є вивчення забруднення об'єктів довкілля техногенними радіонуклідами. Це важливо, з огляду на межу порогової дії іонізуючого випромінювання на організм людини [1], що потребує перегляду її в бік пониження і така інформація є вкрай важливою. Однак, завдання радіоекології є значно ширшими.

Вміст і співвідношення радіонуклідів природного

і техногенного походження в об'єктах довкілля залежать від поєднання різних чинників (геологічних, геохімічних, антропогенних тощо), що має важливе значення для оцінки екологічного стану об'єктів довкілля. Окремі гамма-активні радіонукліди (ГАН) природних рядів  $^{238}\text{U}$  і  $^{232}\text{Th}$ , а також техногенний  $^{137}\text{Cs}$  здатні до міграції у довкіллі та біоаккумуляції, спричиняючи опромінення біоти, а також внутрішнє і зовнішнє опромінення людини [2-6]. Крім того, можливі геохімічні аномалії розподілу ГАН природного походження, особливо в гірських регіонах, що потребує урахування цих факторів у процесі екологічного менеджменту.

Відомо, що основний внесок у фонову радіоактивність навколишнього природного середовища,

крім  $^{40}\text{K}$ , роблять ізотопи  $^{238}\text{U}$  і  $^{232}\text{Th}$ , які знаходяться у природній рівновазі, проте оцінку їх вмісту доцільно проводити за відповідними радіологічними мітками [7-9]. Останні мають малий період напіврозпаду, що дозволяє ефективно їх ідентифікувати. Для визначення питомої активності ГАН у об'єктах довкілля використовується метод гамма-спектрометрії, який дозволяє вирішувати різноманітні екологічні завдання [7-10]. Хоча метод є високочутливим [11-13], для ефективної ідентифікації ГАН потребуються тривалі вимірювання, що з позиції оперативного моніторингу є не завжди зручно. Крім того, про точність визначення ГАН судять виходячи лише з умов вимірювання та метрологічних характеристик методу гамма-спектрометрії. Тому цікавим, на наш погляд, є дослідження по оцінці точності визначення ГАН.

В даній роботі розглядаються питання оптимізації гамма-спектрометричних вимірювань зразків ґрунтів заповідних територій Закарпаття. Потреби такої оптимізації обумовлені, як методологічними умовами вимірів (врахування природної активності, роздільної здатності, ефективності та дрейфу каналів спектрометричної установки, часу вимірювань), так і необхідністю забезпечення умов рівноважної чи квазірівноважної активності радіонуклідів рядів  $^{238}\text{U}$  і  $^{232}\text{Th}$  у зразках ґрунтів. Приводяться дані співставлення результатів використання різних методик як гамма-спектрометрії, так і полум'яної спектрофотометрії для досліджень зразків ґрунтів. В роботі розглядаються, також, питання оцінки точності методики визначення ГАН.

### Експериментальна частина

На якість отримуваних результатів радіоекологічних досліджень зразків об'єктів довкілля впливає ряд факторів, найбільш значимими серед яких є процедура пробовідбору, підготовка до вимірів, а також апаратні можливості, зокрема чутливість, роздільна здатність та ефективність детектора іонізуючого випромінювання. Важливим також є час набору статистики вимірів, який обирається виходячи із якості та здатності контролю умов вимірів.

Методика пробовідбору зразків ґрунтів для заповідних територій Закарпаття обиралася, виходячи з умов завдання радіоекологічного дослідження. Моніторингові дослідження ґрунтів базуються, переважно, на дослідженні гумусового ґрунтового горизонту, оскільки їх ізотопний (мікроелементний) склад формується, переважно, під впливом зовнішніх чинників і відображає реальний екологічний стан об'єктів довкілля і прилеглих територій. Глибинні ґрунтові горизонти відображають довготривалі природні та техногенні процеси, характерні для досліджуваної території.

Важливим є вибір економічно обґрунтованої схеми (кількість, розташування) точок пробовідбору для забезпечення заданої презентабельності результатів дослідження стану довкілля.

Методологія відбору проб ґрунтів, підготовка їх до аналізу, транспортування та зберігання здійснювалось у відповідності з ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.4.02-84 [14, 15]. Пробовідбір ґрунтів здійснювався за "правилом конверту", що забезпечує задовільне відтворення характеристик площі у 100-200 м<sup>2</sup>. Підготовка зразків ґрунтів до вимірів базувалась на очищенні їх від органічних решток, висушуванні при кімнатній температурі до «повітряно-сухого стану» та просіюванні для одержання фракцій < 1,0 мм. Вологість зразків ґрунтів визначали гравіметрично. Для забезпечення стабільності цього показника зразки ґрунтів зберігали в ексікаторі, а вимірювання питомої активності ГАН проводили у герметичних ємностях при відносній вологості повітря до 60%.

Для забезпечення умов рівноваги активності радіонуклідів з малими і великими періодами напіврозпаду природних рядів  $^{238}\text{U}$  та  $^{232}\text{Th}$ , зразки ґрунтів поміщалися в герметичні пластикові контейнери і витримувалися не менше трьох тижнів до початку вимірів. У якості міток ГАН ряду  $^{238}\text{U}$  вибиралися радіонукліди  $^{214}\text{Bi}$ , енергії гамма-квантів 609,3 кеВ та 1120,3 кеВ, а також  $^{214}\text{Pb}$ , з енергіями гамма-квантів відповідно 295,2 кеВ та 351,9 кеВ. Для ГАН ряду  $^{232}\text{Th}$  ізотопами-мітками обирали  $^{212}\text{Pb}$  (238,6 кеВ),  $^{212}\text{Bi}$  (727,3 кеВ) та  $^{228}\text{Ac}$  (338,3 кеВ та 911,2 кеВ). Критерієм радіоактивної рівноваги ГАН рядів U/Th в зразках довкілля може служити сталість відношення активностей  $^{214}\text{Bi}/^{214}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$ . Питомі активності  $^{40}\text{K}$  як іншої мітки природного стану визначаються за енергією гамма-випромінювання – 1460,8 кеВ.

Для характеристики техногенних факторів використовувався ГАН  $^{137}\text{Cs}$ , який міститься у зразках гумусового ґрунтового горизонту і робить його унікальним індикатором вивчення процесів ерозії ґрунтів, геохімічного зносу та інтенсивності осаджень.

Радіологічні дослідження зразків ґрунтів проводилися в низькофонових умовах, використовуючи  $\gamma$ -спектрометричну техніку із застосуванням охолоджуваних 175 см<sup>3</sup> HPGe та 100 см<sup>3</sup> Ge(Li)-детектора та багатоканальний амплітудний аналізатор SBS-40. Детектор знаходився в пасивному захисті, що містить шари міді (8 мм), кадмію (1 мм), алюмінію (3 мм), свинцю (95 мм) і знижує зовнішнє  $\gamma$ -випромінювання в 100 разів. Протягом часу  $\gamma$ -спектрометричних досліджень контролювалися дрейф каналів, роздільна здатність, а також у серії періодичних вимірювань з часом від 4 до 30 годин контролювалася сталість фонових умов. Останнє дуже важливо для обґрунтування оптимального часу радіоекологічних досліджень зразків довкілля.

У подальшому, радіологічні дослідження проводили з використанням комбінованого захисту на метрологічно повіреному  $\gamma$ -спектрометричному комплексі "SBS-40" з Ge(Li)-детектором (свідцтво №48/2033-13) [16]. Програме забезпечення аналі-

затора SBS-40 дозволяє ефективно проводити ідентифікацію ГАН, а також обраховувати питому їх активність. Роздільна здатність Ge(Li)-детектора складала 3.5 keV для  $^{60}\text{Co}$  з енергією 1333 keV. Калібрування установки за енергією здійснюють за допомогою еталонного джерела  $\gamma$ -випромінювання KOUCH, яке являє собою посудину Марінеллі, що заповнена стандартним зразком ( $^{152}\text{Eu}$  та комбінованих зразків  $^{40}\text{K}$ – $^{137}\text{Cs}$ ). Геометричні параметри посудини Марінеллі: внутрішній діаметр – 9.6 см, зовнішній діаметр – 15 см, висота наповнення посудини – 8.9 см, товщина стінок – 0.2 см, а циліндричного контейнеру: діаметр основи – 11.03 см, висота наповнення – 5.30 см, товщина стінок – 0.08 см, ємність – 0.1 дм<sup>3</sup>. Різноманітність підходів щодо калібрування напівпровідникових детекторів, у т.ч. Ge(Li)-детектора, наводяться в роботах [17–20].

Для ідентифікації ГАН аналітично корисним є пік повного поглинання (ППП) гамма-спектру. Одержаний гамма-спектр обробляють за формою і положенням ППП – кількістю імпульсів,  $N_{\text{max}}$  та енергією піка,  $E_{\text{max}}$ , а також його площею  $\Delta S$ , що містить сукупність послідовних точок в гамма-спектрі, які приймаються як ППП. Задовільною моделлю для апроксимації ППП експериментальних гамма-спектрів є функція нормального розподілу, інтегрована за шириною каналу  $l$ :

$$\Delta S_l = \frac{\Delta S}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{l-\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}} e^{-\frac{(E-E_{\text{max}})^2}{2\sigma^2}} dE \quad (1)$$

де  $\Delta S_l$  – площа каналу  $l$  (число імпульсів у каналі  $l$ );  $\Delta S$  – площа ППП; ПШПВ – повна ширина ППП на напіввисоті;  $\sigma$  – дисперсія, де  $\sigma = \text{ПШПВ}/2.355$ ;  $E_{\text{max}}$  – енергія, яка відповідає максимуму ППП;  $E$  – енергія, яка відповідає каналу.

Важливим критерієм обробки експериментальних гамма-спектрів є площа каналу ( $\Delta S$ ), яку порівнюють з площею піку фону ( $A$ ). Якщо  $\Delta S > 3\sqrt{A}$ , тоді ППП є аналітичним, тобто використовується для подальших обчислень. В іншому випадку ППП не використовується у режимі автоматичної обробки.

Наступним кроком обробки експериментальних гамма-спектрів є порівняння ПШПВ одержаного спектру з ПШПВ<sub>еталону</sub> (повна ширина ППП на напіввисоті визначена програмою SBS-40 при обробці еталонних спектрів для стандартних зразків). Так, якщо ПШПВ > ПШПВ<sub>еталону</sub>, тоді ППП розглядається як мультиплет і розкладається на синглетні піки, які описуються (1). Якщо ж ПШПВ < ПШПВ<sub>еталону</sub>, тоді ППП не розглядається ні в автоматичному, ні в ручному режимі роботи.

ППП, що пройшли процедури обробки за вказаними критеріями, ставляться у відповідність до певного інтервалу енергій  $E_{\text{max}} \pm \Delta E$ , що є інтервалом можливих значень  $E_{\gamma} \pm \Delta E_{\gamma}$  енергій ліній ГАН, які, можуть бути представлені в експеримен-

тальному спектрі.

Знаходження значення ППП, що здійснюється пакетом програм SBS-40 є необхідним, але недостатнім етапом ідентифікації ГАН, адже для забезпечення точності подальших обчислень необхідно переконатися у відсутності накладання аналітичних ліній різних ГАН. Для вирішення цієї проблеми програмою SBS-40 використовується інформація про наявність в експериментальному спектрі інших аналітичних ліній ППП, що належать конкретному ГАН, а також дані про квантові виходи  $l$  цих ліній, періоди напіврозпаду  $T_{1/2}$  ГАН, тощо. Кінцевим результатом обробки експериментальних гамма-спектрів є список найбільш імовірних ідентифікованих ГАН [11–13, 16–20].

Важливим також є оптимізація параметрів вимірювання питомої активності ГАН у реальних об'єктах із врахуванням фонових умов. При ідентифікації гамма-ліній в експериментальних спектрах досліджуваних зразків та проведення розрахунків питомої активності використовувалися каталог гамма-спектрів ГАН і значення ядерно-фізичних констант [21, 22].

Наступним етапом дослідження є оцінка точності визначення питомої активності ГАН, який нижче ілюструється на прикладі вмісту в зразках ґрунтів  $^{40}\text{K}$ . Використовуючи дані про питому активність  $^{40}\text{K}$  ( $A_{K-40}$ ) у гумусовому ґрунтового горизонту, а також значення природної активності для  $^{40}\text{K}$  ( $2.652 \cdot 10^5$  Бк/г) можна розрахувати вміст  $^{40}\text{K}$  у ґрунті (г/кг), а через природний вміст  $^{40}\text{K}$  (0,0117%) розрахувати і валовий ( $\Sigma K$ ) вміст Калію (г/кг) у досліджуваних ґрунтах за формулами:

$$C_{K-40}(\text{g/kg}) = \frac{A_{K-40}(\text{Bq/kg})}{2.652 \cdot 10^5(\text{Bq/g})} \quad (2)$$

$$\Sigma K(\text{g/kg}) = \frac{C_{K-40}(\text{g/kg}) \cdot 100\%}{0.0117\%} \quad (3)$$

Валовий вміст Калію у ґрунтах визначали методом полум'яної спектрофотометрії (ПС) на полум'яному спектрофотометрі ФПА-2 (полум'я ацетилен-кисень) при  $\lambda_{\text{рез}} = 766,5$  нм після підготовки зразків ґрунту з використанням НВЧ-установки. Як спектральний буфер використовували CsCl. Стандартний розчин Калію готували з державного стандартного зразка ДСЗУ 022.21-96 (K/1,00).

Обрахунок збіжності результатів аналізу проводили згідно [23].

## Результати дослідження та їх обговорення

Чутливість і відтворюваність результатів визначення питомої активності ГАН в ґрунтах методом гамма-спектрометрії в значній мірі залежать від часу вимірювання. Відомо, що із зростанням часу вимірювання як чутливість визначення ГАН, так і відтворюваність результатів вимірювання зро-

стають. В той же час, при організації масових досліджень надмірні витрати часу на вимірювання активності ГАН є нераціональними, тому важливо визначити мінімальний час вимірювання, який забезпечує достатню точність і відтворюваність результатів аналізу.

Після калібрування спектрометру за енергією з використанням стандартного джерела та підтвердження надійності вимірів, наступним етапом дослідження є оптимізація часу вимірювання фонових значень установки. Цей етап є важливим оскільки значення фону установки враховується програмним чином при обробці питомої активності досліджуваних проб.

Дослідження впливу часу вимірювання на ефективність ідентифікації ГАН проведено нами в інтервалі 2500 – 21600 с. Мінімальний час (2500 с) рекомендований інструкцією до аналізатора SBS-40 [16], а максимальний (21600 с) – це час можливого одиночного вимірювання протягом робочої варті з урахуванням калібрування установки. Дослідження показали, що із зростанням часу вимірювань зростає фонові активності ГАН і зменшується відносна похибка вимірювань. При цьому, з урахуванням флуктуації значень фонові активності ГАН, від часу виміру 5000 с довірчі інтервали вимірюваних значень активності ГАН аж до часу вимірювання 21600 с перекриваються. Тому мінімальним часом вимірювання, який забезпечує достатню відтворюваність і, можливо, точність визначення ГАН є 5000 с. На рис. 1, як приклад, представлено зміну фонові активності  $^{40}\text{K}$  (1, а) та  $^{212}\text{Bi}$  (1, б) при зростанні часу вимірювання.

Аналіз даних рис. 1 показує, що при зростанні часу вимірювання зростає фонові активності ГАН та відтворюваність результатів вимірювання, але максимальне зростання фонові активності ГАН спостерігається до часу 5000 с. Після цього, суттєвих змін при визначенні активності ГАН не спостерігається. Це, очевидно, пов'язано з особ-

ливостями алгоритму ідентифікації ППП для невисоких значень активності. Крім того, імовірнісний характер розпаду ГАН (фонові гамма-активності) може суттєво впливати на усереднене значення активності радіонуклідів, що нівелюється при зростанні часу вимірювання.

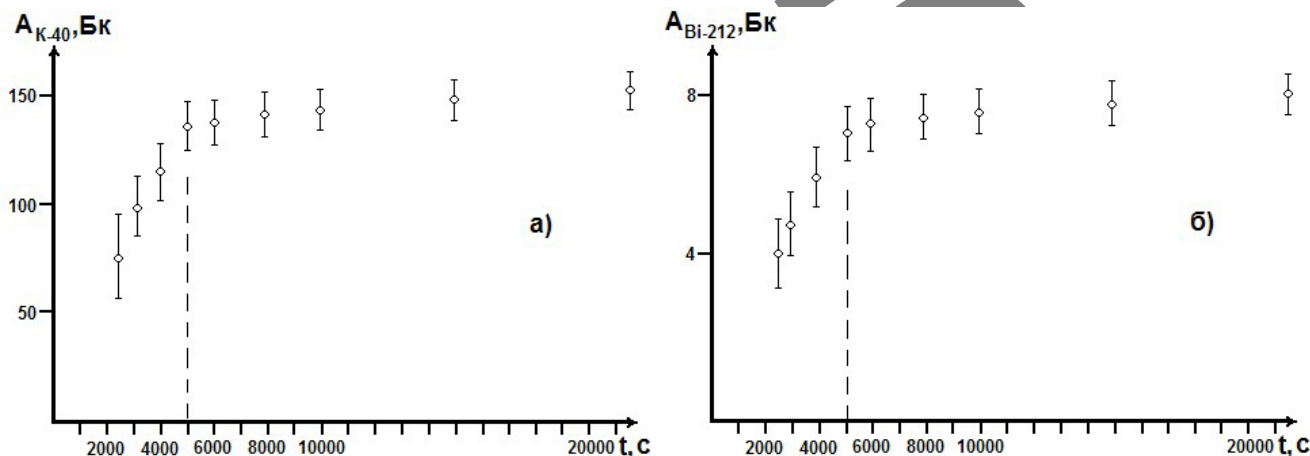
Таким чином, мінімальним часом, який забезпечує достатню точність і відтворюваність одержаних результатів, є 5000 с. За необхідності, час вимірювання може бути продовжений, що сприятиме покращенню метрологічних характеристик результатів аналізу, проте при моніторингових дослідженнях надмірні витрати часу є недоцільним.

Наступним етапом роботи є визначення власне питомої активності ГАН у реальних об'єктах. У роботі представлено результати вимірювання питомої активності ГАН у ґрунтах (гумусовий ґрунтовий горизонт) Національних природних парків “Зачарований край” і “Ужанський”.

Дослідження впливу часу вимірювання на ефективність ідентифікації ГАН у ґрунтах показало, що як і у випадку вимірювання фонові активності ГАН, із зростанням часу вимірювання зростає чутливість визначення та відтворюваність результатів аналізу. Як приклад, у табл. 1 представлено дані питомої активності ідентифікованих ГАН для точкового зразку ґрунту НПП “Зачарований край” при різному часі вимірювання.

Аналіз даних табл. 1 показує, що результати визначення питомої активності ідентифікованих ГАН, які одержані для часу вимірів 5000 с і 21600 с збігаються в межах довірчих інтервалів, хоча похибка визначення питомої активності ГАН при часі вимірів 21600 с є найменшою.

Детальне вивчення впливу часу вимірювання на визначення питомої активності ГАН у ґрунтах НПП “Зачарований край” показало, що як і у випадку вимірювання фонові активності ГАН, найбільш значимі зміни цих параметрів спостерігаються до 5000 с, за виключенням окремих ГАН ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ),



**Рис. 1.** Зміна фонові активності деяких ГАН при зростанні часу вимірювання з урахуванням відносної похибки вимірювань: а –  $^{40}\text{K}$ ; б –  $^{212}\text{Bi}$ .

**Таблиця 1.** Дані питомої активності основних ідентифікованих ГАН точкового зразку ґрунту НПП “Зачарований край” при різному часі вимірювання ( $n=6$ ;  $P=0.95$ )

| Час виміру, с | Питома активність (Бк/кг) радіонуклідів у ґрунтах ( $\bar{X} \pm \delta$ ) / Sr |                   |                    |                    |                    |                    |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|               | $^{40}\text{K}$                                                                 | $^{137}\text{Cs}$ | $^{214}\text{Pb}$  | $^{214}\text{Bi}$  | $^{212}\text{Pb}$  | $^{212}\text{Bi}$  |
| 2500          | 245±27<br>/ 0.11                                                                | 1.4±0.3<br>/ 0.19 | 11.2±1.6<br>/ 0.14 | 15.4±2.2<br>/ 0.15 | 10.2±1.7<br>/ 0.17 | 9.8±1.2<br>/ 0.12  |
| 5000          | 336±34<br>/ 0.10                                                                | 2.2±0.4<br>/ 0.18 | 18.2±2.2<br>/ 0.12 | 20.3±2.6<br>/ 0.13 | 16.4±2.0<br>/ 0.12 | 12.1±1.3<br>/ 0.11 |
| 21600         | 340±31<br>/ 0.09                                                                | 3.2±0.5<br>/ 0.16 | 21.2±2.3<br>/ 0.11 | 25.7±3.1<br>/ 0.12 | 17.2±2.1<br>/ 0.12 | 14.1±1.4<br>/ 0.10 |

*Примітка.* Дані питомої гамма-активності ґрунтів представлені з урахуванням фону; Sr – відносне стандартне відхилення.

питома активність яких у ґрунтах є незначною. Останнє підтверджується даним рис. 2, які представлені для зразка згідно табл. 1.

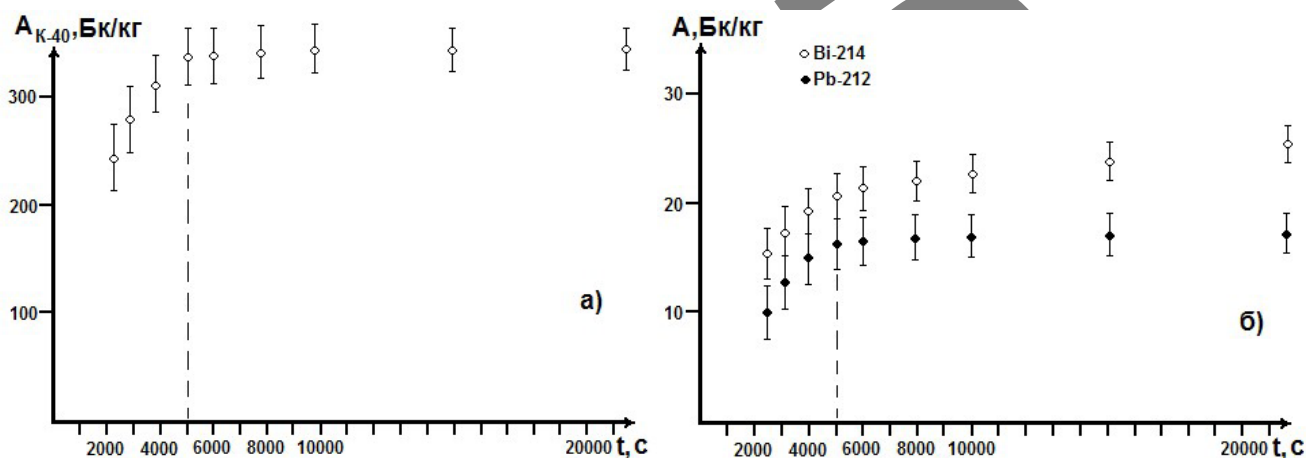
Слід звернути увагу на те, що значення питомої активності  $^{40}\text{K}$  у ґрунтах (табл. 1, рис. 2) відносно стабілізується, тоді як значення питомих активностей інших ГАН, активність яких є низькою, дещо зростають при збільшенні часу вимірювання. Це, очевидно, зумовлено, як вже зазначалось, імовірнісним характером розпаду ГАН і при низьких значеннях їх питомої активності часовий фактор вимірювання має вкрай важливе значення, як і алгоритм обрахунків ППП. В цілому, довірчі інтервали значень питомої активності ГАН у ґрунтах перекриваються при часі вимірювання понад 5000 с, що свідчить про прийнятну відтворюваність і точність вимірювань.

Наступним етапом дослідження є підтвердження точності визначення ГАН методом гамма-спектрометрії. З цією метою слід застосовувати інший арбітражний метод, що базується на інших фізичних принципах. Перевірка точності визначення питомої активності ГАН у ґрунтах з використанням ядер-

но-фізичних методів проводилась нами шляхом порівняння знайденого валового вмісту Калію (на основі питомої активності  $^{40}\text{K}$  з перерахунком на  $\Sigma(K)$  за формулами 2 і 3) методами гамма-спектрометрії та полум'яної спектрофотометрії.

В табл. 2 представлено результати визначення валового вмісту Калію у ґрунтах “Зачарований край” і “Ужанський” різними методами, причому дослідження у випадку використання методу гамма-спектрометрії проводились для часів вимірювання питомої активності  $^{40}\text{K}$  у ґрунтах 5000 і 21600 с. Із табл. 2 видно, що дані щодо валового вмісту Калію у ґрунтах, які одержані різними методами збігаються, що свідчить про точність вимірювання питомої активності  $^{40}\text{K}$ . Це, в свою чергу, дозволяє зробити припущення про точність визначення питомої активності і інших ГАН.

Перевірка збіжності результатів визначення валового вмісту Калію у ґрунтах методами гамма-спектрометрії та полум'яної спектрофотометрії проведена згідно рекомендацій [23]. В цілому, розрахунки показали задовільну збіжність результатів визначення валового вмісту Калію.

**Рис. 2.** Зміна питомої активності  $^{40}\text{K}$ (а) та  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{212}\text{Pb}$  (б) в точковому зразку ґрунту НПП “Зачарований край” при зростанні часу вимірювання з урахуванням відносної похибки.

**Таблиця 2.** Результати визначення валового вмісту Калію у ґрунтах НПП “Зачарований край” і “Ужанський” методами гамма-спектроскопії та полум’яної спектрофотометрії (n=6; P=0.95)

| Зразок ґрунту | Дані методу гамма-спектроскопії                  |                                         | Знайдено $\Sigma$ (K) у ґрунтах, г/кг |                                    |
|---------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
|               |                                                  |                                         | Метод гамма-спектроскопії             | Метод полум’яної спектрофотометрії |
|               | $A_{K-40}$ , Бк/гк ( $\bar{X} \pm \delta$ ) / Sr | $C_{K-40}$ , мг/кг $\bar{X} \pm \delta$ | $\bar{X} \pm \delta$                  | $(\bar{X} \pm \delta) / \text{Sr}$ |
| № 1           | 336±34 / 0.10 <sup>1</sup>                       | 1.267±0.127 <sup>1</sup>                | 10.83±1.08 <sup>1</sup>               | 11.09±0.78 / 0.07                  |
|               | 340±31 / 0.09 <sup>2</sup>                       | 1.282±0.115 <sup>2</sup>                | 10.96±0.99 <sup>2</sup>               |                                    |
| № 2           | 121±15 / 0.12 <sup>1</sup>                       | 0.456±0.055 <sup>1</sup>                | 3.90±0.47 <sup>1</sup>                | 4.14±0.37 / 0.09                   |
|               | 130±14 / 0.11 <sup>2</sup>                       | 0.490±0.054 <sup>2</sup>                | 4.19±0.48 <sup>2</sup>                |                                    |
| № 3           | 254±28 / 0.11 <sup>1</sup>                       | 0.958±0.105 <sup>1</sup>                | 8.19±0.90 <sup>1</sup>                | 8.53±0.68 / 0.08                   |
|               | 261±26 / 0.10 <sup>2</sup>                       | 0.984±0.098 <sup>2</sup>                | 8.41±0.84 <sup>2</sup>                |                                    |
| № 4           | 290±29 / 0.10 <sup>1</sup>                       | 1.094±0.109 <sup>1</sup>                | 9.35±0.94 <sup>1</sup>                | 9.64±0.77 / 0.08                   |
|               | 295±27 / 0.09 <sup>2</sup>                       | 1.112±0.100 <sup>2</sup>                | 9.50±0.86 <sup>2</sup>                |                                    |

*Примітка.*  $A_{K-40}$  – питома активність  $^{40}\text{K}$  у ґрунтах, Бк/кг;  $C_{K-40}$  – вміст  $^{40}\text{K}$  у ґрунтах, мг/кг; <sup>1</sup> – час вимірювання 5000 с; <sup>2</sup> – час вимірювання 21600 с; Sr – відносне стандартне відхилення; № 1 – точковий зразок ґрунту НПП “Зачарований край”; № 2-4 – точкові зразки ґрунту НПП “Ужанський”, які відібрані з різних висот.

Дані табл. 2 показують, що із зростанням питомої активності  $^{40}\text{K}$  у ґрунтах (відтак і зростання валового вмісту Калію) відносна різниця результатів, які одержані для часу вимірювання 5000 с і 21600 с зменшується. Крім того, результати визначення валового вмісту Калію (через  $A_{K-40}$ ), які одержані методом гамма-спектрометрії при часі вимірювання 21600 с мають кращу збіжність з результатами визначення валового вмісту Калію методом полум’яної спектрофотометрії, ніж дані одержані при часі вимірювання 5000 с. З огляду на це, повністю відмовлятися від тривалих вимірювань питомої активності ГАН недоцільно. Час вимірювання 5000 с можна рекомендувати лише при проведенні масових моніторингових досліджень, адже одержані результати мають достатню точність і відтворю-

ваність. Це використано нами при проведенні моніторингових досліджень в межах заповідних територій [24-27].

### Висновки

Таким чином, отримані в роботі результати дозволяють рекомендувати етапи радіоекологічних досліджень, що включають умови пробовідбору зразків ґрунту, їх підготовку до вимірів, а також час вимірювання у 5000 с при проведенні масових моніторингових досліджень об’єктів довкілля. Показано, що точність визначення питомої активності радіонуклідів методом гамма-спектрометрії у зразках ґрунтів підтверджена незалежними вимірюваннями валового вмісту Калію методом полум’яної спектрофотометрії.

### Література

1. Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97). Державні гігієнічні нормативи. Київ: МОЗ України. 1997. С. 121.
2. Kubica B., Mietelski J. W., Golas J., Skiba S., Tomankiewicz E., Gaca P., Jasinska M., Tuteja-Krysa M. Concentration of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  and  $^{239+240}\text{Pu}$  Radionuclides and Some Heavy Metals in Soil Samples from TWO Main Valleys from Tatra National Park. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2002, 11(5), 537-545.
3. Грабовський В.А., Дзендзелюк О.С., Дуцяк Г.З. Проблеми геоморфології і палеографії Українських Карпат і прилеглих територій. *Збірник наукових праць. Львів*, 2006. С. 282-285.

4. Прохоров В. М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. Физико-химические механизмы и моделирование. М.: Энергоиздат, 1981. С. 98.
5. Kubica B., Skiba S., Drewnik M., Stobiński M., Kubica M., Golaś J., Misiak R. Radionuclides  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{40}\text{K}$  in the soils of the Tatra National Park (TPN, Poland). *Nukleonika*. 2010, 55(3), 377-386.
6. Kubica B., Kwiatek W.M., Stobiński M., Skiba S., Skiba M., Golaś J., Kubica M., Tuteja-Krysa M., Wrona A., Misiak R., Krzan Z. Concentration of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$  radionuclides and some heavy metals in soil samples from Chochołowska Valley from Tatra National Park. *Polish J. of Environ. Stud.* 2007, 16(5), 735-741.

7. Грабовський В.А. Прикладна спектроскопія йонізуючих випромінювань. Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. С. 296.
8. Frontasyeva M.V. Nuclear and related analytical techniques for Life Sciences. *Ovidius University Annals of Chemistry*. 2009, 20(1), 11-18.
9. Парлаг О.О., Маслюк В.Т., Потоки І.С., Коханок О.І. Моніторинг вмісту природних та штучних радіонуклідів у поверхневих шарах ґрунту м. Ужгород. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2013, 1(7), 59-63.
10. Oncsik M.B., Eged K., Kis Z., Kanyár B. A validation study for the transport of  $^{134}\text{Cs}$  to strawberry. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2002, 61(3), 319-329.
11. Kis Z., Fazekas B., Östör J., Révay Z., Belgya T., Molnár G.L., Koltay L. Comparison of efficiency functions for Ge gamma-ray detectors in a wide energy range. *Nucl. Instrum. And Methods. In Phys. Res. Section A*. 1998, 418(2-3), 374-386.
12. Константинов М.П., Журбенко О.А. Радіаційна безпека. Суми: ВТД «Університетська книга», 2003. С. 151.
13. Потоки І.С. Параметричний опис абсолютної ефективності напівпровідникових детекторів для виміру активності об'ємних проб. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. 2012, 31, 196-201.
14. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб: ГОСТ 17.4.3.01-83. [Введ. 01.07.84.]. М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1983. С. 4.
15. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа :ГОСТ 17.4.4.02-84. [Введ. 01.01.86.]. М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1984. С. 9.
16. Спектрометр гамма-излучения СЕГ-40 Ge-1К. Инструкция по эксплуатации. Киев: НПК «Спектр», 1999. С. 58.
17. Švec A. Analytical efficiency curve for coaxial germanium detectors. *Applied Radiation and Isotopes*. 2008, 66(6-7), 786-791.
18. Singh R. Validity of various semiempirical formulae and analytical functions for the efficiency of Ge(Li) detectors. *Nucl. Instrum. Methods*. 1976, 136, 543-549.
19. Mowatt R.S. A semi-empirical efficiency curve for a Ge(Li) detector in energy range 50–1400 keV. *Nucl. Instrum. Methods*. 1969, 70, 237-244.
20. Knoll G.F. Radiation Detection and Measurement. Third edition. NY: John Wiley & Sons Inc., 2000. 116-119.
21. Парлаг О.О., Маслюк В.Т., Пуга П.П., Головей В.М. Каталог гамма-спектрів продуктів активації хімічних елементів гальмівним випромінюванням мікротрона. К.: Наук. думка, 2008. С. 184.
22. Физические величины. Справочник. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 1232.
23. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. С. 268.
24. Симканич О.І., Сухарев С.М., Маслюк В.Т. Фоновий моніторинг вмісту важких металів та радіонуклідів у ґрунтах Національних природних парків «Ужанський» та «Синевир». *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія*. 2013, 1(29), 71-77.
25. Maslyuk V.T., Symkanych O.I., Sukharev S.N. Natural activity of the Carpathians National Parks soils: the spatial, geomorphological factors and radionuclide standards. *6<sup>TH</sup> International symposium on in situ nuclear metrology as a tool for radioecology. Brussels, Belgium*. 2012, P. 58.
26. Symkanich O., Maslyuk V., Sukharev S., Lengyel A. The radioecology studies of the Carpathian national parks soils: towards radionuclides standards' evolution. «III. Terrestrial Radioisotopes in Environment». *International Conference on Environmental Protection. Hungary, Veszprém*, 2012, P. 13-17.
27. Symkanych O.I., Suharev S.M., Maslyuk V.T. The radioecological standarts study in the Carpathian reserve areas. *International symposium on in situ nuclear metrology as a tool for radioecology. Dubna*. 2010, P. 93.