

НЕЙТРОННЫЙ АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ В НАУКАХ О ЖИЗНИ

*М. В. Фронтасьева**

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

ВВЕДЕНИЕ	636
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В НАУКАХ О ЖИЗНИ	638
АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ: ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ	643
ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭНАА НА РЕАКТОРАХ	646
ОБЗОР МЕТОДИЧЕСКИХ РАБОТ ПО ЭНАА	652
МЕТОДИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО НАА НА РЕАКТОРЕ ИБР-2 И ИБР-2М	656
АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ НАА	667
ПРИМЕНЕНИЕ ЭНАА НА РЕАКТОРЕ ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ В НАУКАХ О ЖИЗНИ	677
Атмосферный мониторинг с помощью аэрозольных фильтров.	677
Биомониторинг атмосферных выпадений следовых элементов.	683
Определение галогенов во мхах и почвах.	689
Качество и безопасность продуктов питания.	690
Мониторинг на рабочих местах и здоровье персонала.	690
Использование НАА в оценке негативного воздействия токсичных элементов на почву, донные отложения и водную биоту.	692
НАА в биотехнологии новых медицинских препаратов и сорбентов.	694
НАА в биотехнологии извлечения металлов из бедных руд, горных пород и отходов производства.	699
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	700
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	701

*E-mail: marina@nf.jinr.ru

НЕЙТРОННЫЙ АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ В НАУКАХ О ЖИЗНИ

*М. В. Фронтасьева**

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Рассматривается развитие методов инструментального нейтронного активационного анализа (ИНАА) и их применение в науках о жизни. Особое внимание уделено эпителиевой активации на реакторных нейтронах, показаны преимущества этого метода при анализе объектов окружающей среды. Демонстрируются результаты прикладных исследований в области наук о жизни, выполненных в ведущих ядерных центрах мира с помощью ИНАА. Обобщается опыт работы радиоаналитического комплекса на реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ.

The development of instrumental neutron activation analysis and its application in the Life Sciences are reviewed. A special emphasis is made on the epithermal activation with reactor neutrons (ENAA), and the advantages of this method for the analysis of the environmental samples are demonstrated. A review of investigations in Life Sciences carried out by means of ENAA at the world's leading nuclear centers is given. Experience in applying activation analysis with epithermal neutrons to environmental studies using analytical complex at the reactor IBR-2 of FLNP, JINR, is summarized.

PACS: 28.50.Ky; 82.80.Jp

Сегодня у физики две важнейшие задачи — забота о здоровье людей и об экологии. Во всем мире сейчас физика переориентируется на эти цели.

*Декан физфака МГУ Владимир Трухин
(Московский комсомолец. 2005. 20 апр.)*

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы исследования в области экологии, биологии, биотехнологии, медицины и др. спонтанно объединились в единое направление под общим названием *науки о жизни*. Накопление научной информации в отдельных направлениях исследования биосферы привело к необходимости ее обобщения и выработки единого подхода к оценке роли химических элементов в биологических процессах [1–3].

В настоящем обзоре рассматривается вклад актуального ядерно-физического метода — нейтронного активационного анализа на реакторах — в решение основных проблем, связанных с изучением химического состава объектов

*E-mail: marina@nf.jinr.ru

биосферы для понимания роли различных элементов в функционировании живых организмов и экосистем в условиях антропогенного воздействия на природу, ведущего зачастую к необратимым изменениям в состоянии окружающей среды и в здоровье человека.

Объектами исследований являются вода, атмосфера, почва, растительность, микроорганизмы, ткани животных и человека. Основная цель — выработка метрологического и аналитического подхода к описанию «ноохимических» процессов (ноос — разум (греч.) — область биосферы, управляемая разумом), связанных с воздействием человеческой активности на окружающую среду [4].

Согласно данным МАГАТЭ [5] среди токсичных веществ наиболее вредными для здоровья человека считаются: 1) природные токсины (бактериальные токсины, афлотоксины, микотоксины и др.), 2) органические загрязняющие вещества (нефтепродукты, пестициды, диоксины и др.), 3) радионуклиды, 4) токсичные неорганические химические элементы и их соединения. К этим элементам, в первую очередь, относятся тяжелые металлы [6]. Контроль концентрации тяжелых металлов и других токсичных элементов в живых организмах, атмосфере, почве, растительности, мониторинг и прогнозирование роста уровня загрязнений во времени не только важны, но и жизненно необходимы для оценки экологической обстановки в регионах, подверженных сильному антропогенному воздействию, а также для выработки стратегии основных мероприятий по охране окружающей среды.

«Экологическая деградация неизбежно вызывает деградацию человеческой жизни, даже не interfering с фундаментальной биологической активностью» [7]. Это означает, что для продолжения существования человечества прежде всего необходимы чистая вода, свежий воздух и незагрязненная земля. Тем не менее тот урон, который нанесен экосистемам за последние 50 лет, может приводить к деградации здоровья человека, в том числе и на генетическом уровне [8]. Отсюда следует, что охрана окружающей среды является жизненной необходимостью для современного общества, а выявление источников загрязнений и контроль за распределением основных токсикантов — первоочередной задачей.

Именно эти факторы и привели к широкому применению с начала 1990-х гг. XX в. на базе реактора ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ нейтронного активационного анализа в биологии, медицине и экологии. Созданный радиоаналитический комплекс РЕГАТА, оснащенный современной пневмотранспортной установкой (пневмопочтой), позволяет проводить массовый многоэлементный анализ биологических и экологических образцов. Именно для этого класса образцов особенно эффективна активация эпитепловыми нейтронами в низкотемпературном канале облучения с кадмиевым экраном.

Целью данного обзора является освещение как ретроспективы, так и современных тенденций применения нейтронного активационного анализа как

составной и неотъемлемой части в науках о жизни. В обзоре представлены результаты многолетних исследований, выполненных на реакторе ИБР-2 с помощью ИНАА и его варианта ЭНАА, в области биомониторинга атмосферных выпадений тяжелых металлов, в оценке качества продуктов питания, в биотехнологии новых медицинских препаратов, в мониторинге окружающей среды и здоровья человека и др.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В НАУКАХ О ЖИЗНИ

В контексте задач наук о жизни понятие *аналитика* приобрело новое значение. Аналитика — это не только физические или химические методы определения элементного состава вещества. В экологии, например, это прежде всего определение объектов исследования, подверженных воздействию тех или иных видов загрязнений, выбор стратегии и методов пробоотбора, подготовка и систематизация образцов, выбор оптимальных условий проведения анализа с использованием соответствующих эталонов, а затем — обработка аналитической информации с системным подходом, поиск корреляций данных, получение пространственных распределений загрязнений и, наконец, выдача конкретной информации и рекомендаций для природоохранных мероприятий на необходимом уровне.

В настоящее время для анализа биологических и экологических образцов наряду с классическими методами аналитической химии используются также ядерно-физические методы, как атомная абсорбционная спектрометрия (ААС), рентгено-флуоресцентный анализ (РФА), атомная эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES — ИСП-АЭС), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS — ИСП-МС), синхротронное излучение, нейтронный активационный анализ (НАА) и др. Диаграмма на рис. 1 [9] убедительно показывает, что ядерно-физические (радиофизические) методы признаны наиболее чувствительными.

В табл. 1 дается сравнение некоторых характеристик спектрометрических методов. Преимущества ИНАА будут детально рассмотрены ниже.

Обсуждению этих методов и оценке их результатов для биологических образцов посвящено множество работ [10–24].

Опыт показывает, что ААС чаще всего используется для единичных определений отдельных элементов, ААС и ICP — для анализа жидких и газообразных образцов, РФА — при определении больших и средних концентраций матричных элементов. Статистика использования различных методов в аналитических исследованиях за последние 20 лет показывает, что в 1980-х гг. более широко применялись НАА и ААС, а к концу 1990-х возросла роль методов ИСП и МС. Во многих работах дается сравнение результатов

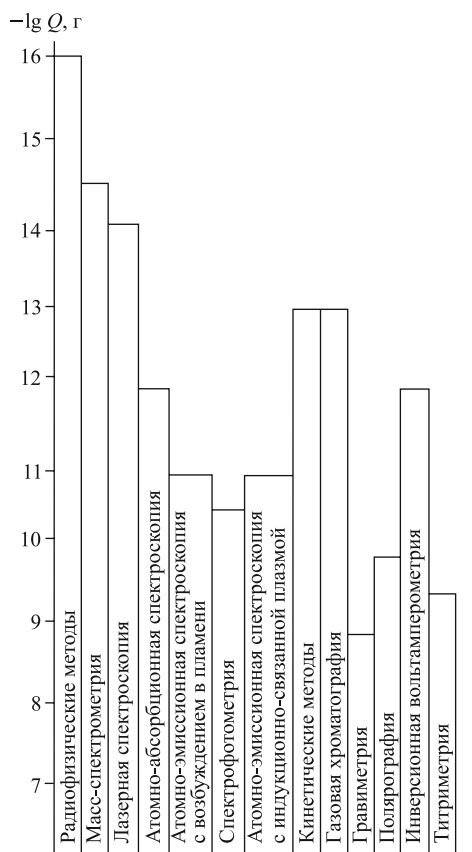


Рис. 1. Нижние границы определяемых содержаний компонентов ($-\lg Q, \text{ г}$) для некоторых методов анализа [9]

НАА и ИСП-МС [18, 22, 23]. Иногда результативным бывает комбинированное использование различных аналитических методов одновременно [11, 17]. В работах [10, 23, 24] на основании сравнения данных, полученных для разных техник, демонстрируются преимущества НАА как наиболее точного и достоверного метода. Поэтому во многих случаях он используется в целях сертификации материалов сравнения [19, 20]. Особенно эффективен метод НАА в решении экологических задач, когда требуется многоэлементный анализ большого количества образцов.

Еще в начале XX в., когда аналитические методы были далеки от совершенства, В.И.Вернадский считал, что живые системы содержат все существующие химические элементы [1]. В настоящее время в человеческих

Таблица 1. Сравнительные характеристики спектрометрических методов анализа следовых элементов [25]

Метод	Точность	Чувствительность (тв.)	Чувствительность (ж.)	Распределение	Многоэлементность	Размер образца	Тип образца	Рутинный	Время анализа	Доступность	Стоимость (тв.)	Стоимость (ж.)
INAA	+	○	○	—	+	<i>s-l</i>	S, L	+	—	—	○	○
RNAA	+	+	+	—	○	<i>s, m</i>	S, L	+	—	—	—	—
XRF	○	—	—	—	+	<i>s</i>	S	+	+	+	+	—
TXRF	○	○	+	—	+	<i>s, m</i>	L	+	+	+	○	+
SXRF	○	+	—	+	+	<i>s</i>	S	—	—	—	—	—
PIXE	—	○	—	+	+	<i>s</i>	S	+	—	—	—	—
ICP-ES	○	○	+	—	+	<i>s, m</i>	L	+	+	+	○	+
AAS	—	○	+	—	—	<i>s, m</i>	L	+	+	+	○	+
ICP-MS	○	○	+	—	+	<i>s, m</i>	L	+	+	○	—	○
ICP-IDMS	+	○	○	—	—	<i>s, m</i>	L	○	+	○	—	—
SSMS	—	○	—	—	+	<i>s</i>	S	+	+	+	+	—

Примечание. Обозначения: + — положительный, ○ — средний, — — отрицательный. Размер образца: *s* — мг, *m* — г, *l* — кг. Тип образца: S — твердый, L — жидкий.

тканях и биосубстратах определяются от 80 до 92 элементов [26–28]. Основными элементами, из которых строится живое вещество, являются Н, С, N, О и S. Их концентрации составляют г/кг. Макроминералы Na, Mg, P, Cl, K и Ca, служащие структурными элементами клеток, также имеют концентрации порядка г/кг. Остальные элементы Периодической системы, содержащиеся в концентрациях мг/кг или мкг/кг, называются следовыми элементами [29–31]. Причем некоторые из следовых элементов являются жизненно необходимыми для функционирования живых систем. Критерии, по которым следовые элементы делятся на необходимые (essential) и не необходимые (non-essential), сформулированы в работе [32]. В работе [28] терминология несколько другая: Н, С, N, О, S называются макроэлементами, Na, Mg, P, Cl, K, Ca — микроэлементами, а все остальные — следовыми элементами. Роль следовых элементов в живых системах и их влияние на жизненные процессы рассматриваются в работах [26–30, 33, 34]. Исследования показали, что для каждого следового элемента существует уровень концентраций, соответствующий адекватному воздействию на живую систему, и что каждый элемент, даже жизненно необходимый, может быть потенциально токсичным при концентрациях, превы-

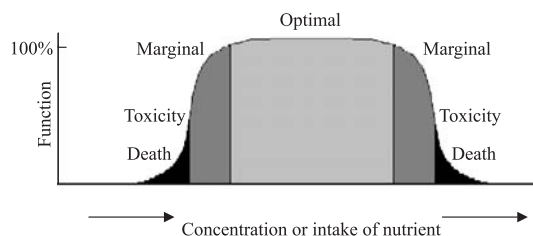


Рис. 2. Зависимость биологической функции от концентрации питательного вещества в ткани [29] (ось абсцисс: концентрация или поглощение питательного вещества)

шающих уровень адекватного воздействия [29, 35–38]. Зависимость биологической функции следового элемента в живой системе от его концентрации в пище или в среде схематически показана на известной диаграмме Бертрана (рис. 2 [29]).

Распределение элементов, присутствующих в человеческом организме, в соответствии с их биологическими функциями [27] приводится в табл. 2.

Самыми активными токсикантами считаются тяжелые металлы. Они могут поступать в живой организм с пищей, воздухом, водой и через внешнюю поверхность. Высокие концентрации тяжелых металлов в объектах окружающей среды: в атмосфере, почве, растительности, водоемах и т. д. — являются серьезным фактором риска для здоровья населения. Особо вредное воздействие могут оказывать токсиканты, поступающие в организм с воздухом, который проходит через него в количествах в $3 \cdot 10^4$ раз больших по объему и в 20 раз больших по массе, чем пища и вода, и напрямую влияет на легкие и желудочно-кишечный тракт [39].

Корреляции загрязнений воздуха с медицинской статистикой подтверждают результаты исследований [39–45]. В связи с развитием аналитических методов в последние годы началось интенсивное изучение ранее недоступных для анализа редкоземельных элементов (лантанидов, Sc и Y) в объектах окружающей среды с точки зрения их токсичности [46, 47].

Источниками загрязнений окружающей среды являются промышленные отходы и выбросы предприятий, продукты горения бензина и топлива, бытовые отходы городов, удобрения, пестициды и многое другое. Распределение характерных элементов-поллютантов в соответствии с типами промышленных производств дается в табл. 3.

Большинство элементов, связанных с различными типами производств, относятся к токсикантам первой группы и являются потенциально опасными для окружающей среды и человека.

В настоящее время биологические исследования ведутся во многих направлениях при концентрации усилий ученых многих стран. Важнейшими среди этих направлений являются:

Таблица 2. Классификация элементов, присутствующих в тканях человека [27]

Структурные элементы	Электролитические элементы	Следовые элементы		
		Биологически важные	Токсичные	Другие
C	Ca	I группа:	Потенциальные	Ag
Ca	Cl	Co	токсиканты:	Al
H	Mg	Cr	As	Au
N	Na	Cu	Be	B
O	K	Fe	Cd	Ba
P	(бикар- бонаты, сульфаты, фосфаты)	I	Hg	Bi
S		Mn	Pb	Br
		Mo	Se	Ce
		Se	Tl	Cs
		Zn	Основные	Ga
		II группа:	загрязнители	Ge
		As	из окружающей	Li
		F	среды:	Np
		Ni	Cd	Pt
		Si	Hg	Редко- земельные
		Sn	Pb	элементы:
		V	Из промышлен- ных отходов:	Ru
			As	Sc
			Be	Sr
			Cr	Te
			Hg	Th
			Mn	Ti
			Ni	U
			Pb	W
			Sb	Zr
			Si	

— исследование объектов окружающей среды (почвы, воды, воздуха, растительности и др.);

— определение следовых элементов в тканях человека и животных;

— исследование элементного состава продуктов питания.

В этих исследованиях широко применяется техника биомониторинга в различных конкретных вариантах. В зависимости от характера исследований в качестве биомониторов применяются мхи и лишайники, растения, бактерии, грибы, животные, ткани и субстраты человека и животных и т. д.

Статистический подход в решении экологических задач с применением техники биомониторов требует многоэлементного анализа большого числа

Таблица 3. Промышленные поллютанты (данные МАГАТЭ [5])

Вид промышленности	Типичные элементы-поллютанты
Производство топлива (уголь, газ)	As, Be, Hg, Ni, Sb, Se, V
Переработка нефти	As, Hg, Ni, Sb, Se, V
Добыча и переработка золота	Hg
Цветная металлургия	Al, Cd, Cu, F, Pb, Sn, Zn
Плавильное производство	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Sb, Zn
Производство удобрений	As, Cd, Sr, Th, U, редкоземельные элементы
Кожевенное производство	Cr (Cr(VI))
Пестициды и гербициды	As, Br, Cd, Cl, Cu, Hg, Zn
Бумажная и деревообрабатывающая промышленность	Cl, Na, Hg, Zn
Гальваническое производство	Co, Cr, Ni, Zn, Cd
Цементное производство	Al, Ca, Cr, F, Tl

образцов, и в этом отношении неразрушающий метод инструментального нейтронного активационного анализа (ИНАА) превосходит другие методы.

2. АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ: ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ

Развитие метода нейтронного активационного анализа неразрывно связано с развитием экспериментальной ядерной физики и измерительной техники, и его можно проследить по нескольким основным этапам.

Метод НАА берет свое начало в 1936 г., когда Хевиши и Леви, используя нейтроны Ra-Be-источника, определяли редкоземельные элементы [48, 49]. В 1938 г. НАА был впервые применен Сиборгом и Ливингудом для определения серы по реакции $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ в биологическом образце — бумаге [50]. Уже первые пионерские работы показали преимущества использования радиоактивности для решения аналитических задач, однако до появления ядерных реакторов с потоками нейтронов $10^{11}–10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ НАА оставался академическим методом и ограниченно применялся на практике [51]. После Второй мировой войны, в 1948 г. Браун и Голдберг, используя нейтроны реактора, определили малые концентрации гадолиния и палладия в метеоритах [52]. С этого момента НАА на реакторных нейтронах стал интенсивно использоваться для анализа руд, минералов, биологических объектов и т. п., постепенно завоевывая одно из ведущих мест среди других аналитических методов [23, 25, 53–55].

В период 1950–1960 гг. определение следовых элементов с помощью активационного анализа, как правило, сопровождалось радиохимическим разделением образцов после облучения (РНАА), связанным с ограниченными воз-

возможностями аппаратуры при измерении интерферирующих активностей [56]. Появление в 1955 г. сцинтилляционных детекторов, а затем и многоканальных анализаторов на 100–512 каналов положило начало инструментальному методу нейтронного активационного анализа и придало импульс его широкому использованию для решения многих прикладных задач [57, 58].

Следующий уровень развития метода связан с появлением в 1965 г. Ge(Li) полупроводниковых γ -детекторов с высокой разрешающей способностью и параллельно с этим более совершенных многоканальных (2048, 4096) анализаторов импульсов. Стал возможным многоэлементный ИНАА различных образцов при малых концентрациях определяемых элементов [59, 60]. Математические и статистические методы обработки спектрометрической информации и интерпретации аналитических результатов также внесли большой вклад в развитие НАА.

Пневматические системы транспортировки образцов в лабораториях НАА на реакторах позволили определять короткоживущие радионуклиды, а также создали предпосылки автоматизации процесса анализа. В связи с этим необходимо упомянуть циклический вариант метода (ЦНАА), который способствовал улучшению точности определения короткоживущих изотопов [61–63].

Начиная с 1970-х гг. прошлого столетия появился интерес к монохроматизации нейтронных потоков с помощью экранов и фильтров и использованию эпитепловых нейтронов для улучшения селективности НАА. В настоящее время эпитепловой нейтронный активационный анализ с успехом применяется для определения особо малых концентраций следовых элементов в природных образцах [56, 64–69].

Мощные реакторные потоки (10^{12} – 10^{14} см⁻²·с⁻¹), сочетание различных вариантов метода, использование современных полупроводниковых детекторов высокого разрешения (~ 2 кэВ), измерительной и вычислительной компьютерной техники, а также передовых компьютерных технологий в обработке и интерпретации данных определяют современный уровень НАА.

В 1980-х гг. специально для аналитических целей появились сертифицированные международные стандартные образцы и материалы сравнения. Контроль качества аналитических измерений позволил повысить точность, а также свести к минимуму систематические ошибки. Стало возможно проводить межлабораторные сравнения результатов анализа, а также сравнивать данные, полученные различными аналитическими методами.

К преимуществам НАА относятся:

- высокая чувствительность для большинства элементов, особенно для тяжелых металлов с $Z > 10$;
- хорошая селективность, связанная со специфичностью ядерно-физических характеристик элементов;
- возможность одновременного определения большого числа элементов;

Таблица 4. Пределы обнаружения элементов в материалах растительного и почвенного происхождения (мг/кг)* [70]

Элемент	Растение	Почва	Элемент	Растение	Почва
Na	2	10	K	200	1500
Ca	700	4000	Sc	0,001	0,02
Cr	1	1	Fe	8	100
Co	0,02	0,3	Ni	2	30
Zn	0,4	6	Ga	2	10
As	0,2	0,8	Se	0,1	1
Br	0,3	0,8	Rb	0,4	6
Sr	5	60	Zr	5	80
Mo	4	10	Ag	0,2	2
Cd	3	8	Sn	10	20
Sb	0,02	0,2	Te	0,3	3
Cs	0,02	0,3	Ba	10	40
La	0,1	0,3	Ce	0,2	1
Nd	0,7	8	Sm	0,01	0,03
Eu	0,006	0,05	Tb	0,008	0,1
Yb	0,03	0,2	Lu	0,004	0,02
Hf	0,01	0,1	Ta	0,01	0,2
W	0,3	1	Re	0,08	0,2
Os	0,1	0,6	Ir	0,0006	0,004
Au	0,003	0,01	Hg	0,5	0,4
Th	0,01	0,1	U	0,2	2

*Экспериментальные условия: растительные и почвенные материалы облучались 4 ч в нейтронном потоке с плотностью $5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и измерялись после 5 сут выдержки коаксиальным детектором 0,5 и 1,5 ч соответственно; после трех недель выдержки измерялись детектором well-туре 2 и 1 ч соответственно. Масса образцов — 200 мг.

- независимость результатов анализа от вида химических соединений элементов;
- неdestructивный характер анализа и, следовательно, отсутствие риска загрязнений реактивами или неполного растворения образцов;
- простота процедуры подготовки образцов для анализа;
- хорошая точность порядка $\pm(10-15) \%$ при определении содержаний порядка 10^{-6} г;
- возможность устранения систематических погрешностей;
- возможность минимизации влияния матричных элементов образцов;
- простота подготовки стандартов сравнения.

К недостаткам НАА относится прежде всего необходимость использования ядерных реакторов, а также проблемы, связанные с хранением и утилизацией радиоактивных отходов [22].

Примером, показывающим чувствительность НАА при определении элементного состава почв и растительных образцов при облучении в реакторном потоке нейтронов $5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, могут служить данные из обзора [70], приведенные в табл. 4.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭНАА НА РЕАКТОРАХ

Нейтронному активационному анализу посвящено много фундаментальных работ [71–75], а также работы прикладного характера (см. [76]), поэтому здесь рассматриваются лишь некоторые его аспекты применительно к специфике задач НАА, решаемых

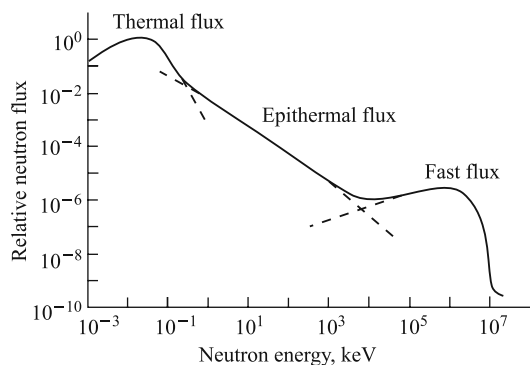


Рис. 3. Схематическое представление спектра нейтронов ядерного реактора [70]

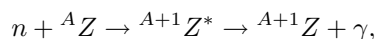
на импульсном быстром реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ.

Энергетический спектр нейтронов ядерного реактора (рис. 3 [70]) можно условно разделить на три части: 1) быстрые нейтроны, образующиеся при делении, с энергией 0–15 МэВ и наиболее вероятной энергией в 1 МэВ; 2) нейтроны промежуточных энергий, образующиеся в процессе замедления, так называемые эпитепловые или резонансные нейтроны с энергиями от 1 эВ до 1 МэВ; 3) тепловые нейтроны, находящиеся в тепловом равновесии с атомами замедлителя.

Скорость этих нейтронов описывается распределением Максвелла с максимальным значением, соответствующим кинетической энергии нейтрона $E = 3/2kT$ (k — постоянная Больцмана, T — температура). Наиболее вероятное значение энергии 0,052 эВ.

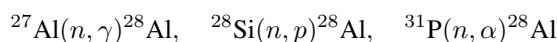
При взаимодействии нейтронов с веществом могут происходить следующие реакции: упругое рассеяние (n, n), неупругое рассеяние (n, n'), радиационный захват (n, γ), реакции с образованием частиц (n, α), (n, p), ($n, 2n$) и деление (n, f). Реакции (n, γ) и (n, n) на тепловых нейтронах имеют высокие значения сечений, порядка 0,1–100 б, тогда как реакции (n, p), (n, α), (n, n') и ($n, 2n$) на быстрых нейтронах имеют сечения на 2–3 порядка ниже. Наиболее

используемой в НАА реакцией является реакция радиационного захвата:

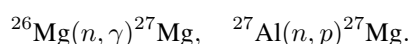


где ${}^A Z$ — облучаемый изотоп; ${}^{A+1} Z^*$ — составное ядро в возбужденном состоянии; γ — вторичное гамма-излучение.

Однако в некоторых случаях имеют место интерферирующие реакции, как, например,



или



Такие реакции затрудняют определение концентраций элементов и существенно снижают чувствительность и точность анализа. Предел обнаружения отдельных элементов в ИНАА сильно зависит от состава исследуемых образцов. Часто интерференции способствует высокий фон комптоновского излучения матричных элементов. В некоторых случаях для уменьшения этого фона измерения проводятся после соответствующего времени выдержки, если главные интерферирующие радионуклиды имеют сравнительно малые периоды полураспада [56]. В других случаях используются чисто инструментальные способы подавления комптоновского излучения [77]. Практика показала, что наиболее эффективным для повышения чувствительности НАА является метод резонансной активации. В настоящее время на многих реакторах, и в том числе на ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ, с успехом применяется метод эпитеплового нейтронного активационного анализа.

Несмотря на то, что принципиальная возможность ЭНАА была обоснована еще в 1951 г. [78], пионерские работы по разработке метода и его практическому применению появились только к 1970-м гг. [79–87].

Метод НАА на эпитепловых нейтронах с энергией $0,5\text{--}10^4$ эВ основан на избирательной активации таких изотопов, для которых сечение захвата нейтронов σ не подчиняется закону $1/v$ (где v — скорость нейтронов) и имеет резко выраженные резонансные максимумы.

Существование резонансов связано с квазистационарными состояниями в промежуточных составных системах (ядро нуклида + нейтрон), время жизни которых гораздо больше времени пролета нейтрона через ядро. Метастабильность таких состояний обусловлена кулоновским и центробежным барьерами, задерживающими процессы распада, а также сложностью внутренней структуры ядра.

Если энергия нейтрона такова, что полная энергия системы соответствует одному из уровней промежуточного ядра, то вероятность его образования гораздо больше, чем в случае, когда энергия соответствует промежутку между энергетическими уровнями. Тогда на кривой зависимости сечения взаимодействия от энергии $\sigma(E)$ возникает резонансный максимум.

Сечение захвата резонансного характера описывается формулой Брейта–Вигнера [88]

$$\sigma_p = \pi \lambda_0 \lambda \frac{\Gamma_H \Gamma_\gamma}{(E - E_0)^2 \Gamma^2},$$

где λ , λ_0 — длина волны де Бройля для нейтронов с энергиями E и E_0 ; Γ_H , Γ_γ — ширина резонансного уровня упругого рассеяния и ширина уровня захвата нейтрона; $\Gamma = \Gamma_H + \Gamma_\gamma$ — полная ширина резонанса.

Облучение таких нуклидов эпитепловыми нейтронами позволяет проводить избирательную активацию и разрабатывать специфичные методики определения элементов. При этом эффективно подавляется наведенная активность некоторых матричных элементов образцов экологического и биологического характера (^{28}Al , ^{56}Mn , ^{24}Na , ^{35}Cl , ^{45}Sc и др.), имеющих большие сечения поглощения тепловых нейтронов, а также уменьшается число конкурирующих реакций.

Таким образом, в отсутствие мешающих сопутствующих элементов избирательность, чувствительность и точность анализа возрастают, появляется возможность определять малые концентрации следовых и микроэлементов в биологических, экологических, геохимических и других образцах.

В связи с отсутствием мощных источников монохроматического излучения в практике активационного анализа обычно используют эпитепловые нейтроны, получающиеся в процессе замедления быстрых. Наиболее интенсивные потоки эпитепловых нейтронов получают в атомных реакторах, в которых число нейтронов данной энергии изменяется по закону $1/E$. Такая зависимость создает наиболее благоприятные условия для активации элементов с резонансами в области низких энергий, так как потоки нейтронов тем выше, чем ниже их энергия. Для получения эпитепловых нейтронов в практике ЭНАА применяются фильтры из веществ, обладающих большими сечениями поглощения нейтронов с энергиями ниже определенных значений. Такими свойствами обладают Cd, В, Gd, Sm, Rh и др. Проблема выбора вещества фильтра, его оптимальной толщины и формы обсуждается во многих работах [89–97]. Граничная энергия (cut-off) эпитепловых нейтронов зависит от вещества фильтра и его толщины [90–91]. Условия и вариант ЭНАА выбираются применительно к поставленной задаче и конкретно определяемым элементам.

В практике активационного анализа резонансные поглотители помещаются либо стационарно в канал облучения реактора, либо в транспортные контейнеры (капсулы) для облучения образцов. В качестве материала поглотителя чаще всего используются кадмий и бор. Кадмий очень удобен как легко обрабатываемый, достаточно прочный и термостойкий металл, пригодный для длительного использования в условиях реакторного облучения. В связи с тем, что кадмий сам активируется и дает вторичное излучение, он применяется для изготовления стационарных реакторных каналов, а в ка-

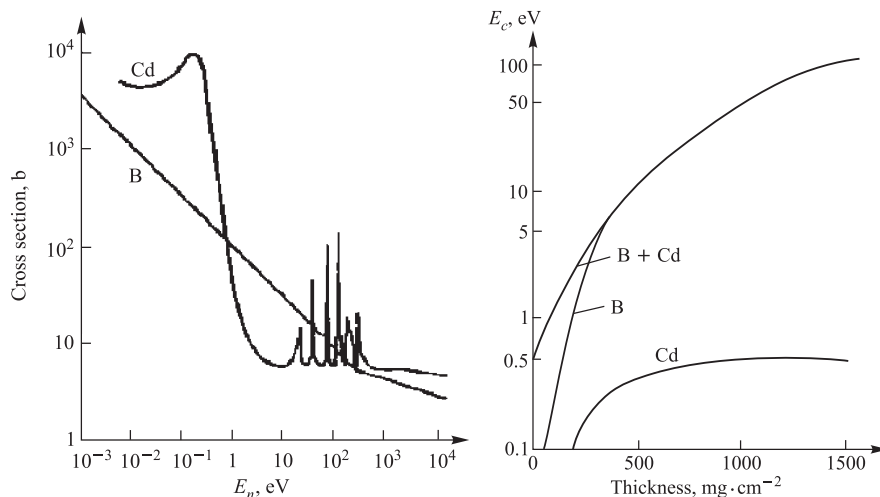


Рис. 4. Зависимость сечений В и Cd от энергии [96]

Рис. 5. Эффективная граничная энергия (cut-off) в зависимости от толщины экрана из Cd и В [96]

псулах используется лишь при определении долгоживущих изотопов, с перупаковкой образцов до измерения [83–86]. Сечение поглощения тепловых нейтронов кадмием очень высоко ($1,991 \cdot 10^4$ б для ^{113}Cd). Кадмиевый фильтр толщиной 1 мм обеспечивает граничную энергию резонансных нейтронов 0,55 эВ. Характер зависимости сечения Cd от энергии нейтронов показан на рис. 4 [96]. На этом же рисунке показана зависимость сечения и для бора (^{10}B). В области низких энергий ему соответствует высокое сечение поглощения тепловых нейтронов (3838 б). С увеличением энергии нейтронов сечение монотонно уменьшается по закону $1/v$. В отличие от Cd для В (благодаря такой зависимости) существует возможность точного выбора значения граничной энергии. Эта энергия составляет $\sim 280\text{--}300$ эВ. Зависимость значений пороговой энергии от толщины фильтров из Cd, В и В + Cd показана на рис. 5 [96].

На тепловых нейтронах для изотопа ^{10}B протекает реакция $^{10}_5\text{B} + ^1_0n \rightarrow ^7_3\text{Li} + ^4_2\text{He}$ с образованием стабильных изотопов Li и He. Поэтому бор часто используется в капсулах для образцов при анализе по короткоживущим изотопам. При этом порошок бора смешивается с парафином и подвергается термической обработке [98–100] или прессуется в смеси с порошком Al [91]. Иногда используются и твердые соединения бора — карбид бора (B_4C) или нитрид бора (BN) [92, 93, 100–102]. Нитрид бора можно применять только при анализе долгоживущих изотопов, так как в реакторных потоках на нем идет реакция $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ ($\sigma = 1,81$ б). Для изготовления

капсул гораздо предпочтительнее применение B_4C , так как в нем образуется стабильный ^{12}C , а сечение образования ^{13}C очень мало (0,9 мб). Кроме того, B_4C обладает термо- и радиационной стойкостью. Борные фильтры часто используются для анализа биологических образцов. Различные комбинации фильтров из Cd и B позволяют получать необходимые значения граничной энергии [94], а также заданную энергию при меньшей толщине в условиях ограниченного пространства в капсуле. Недостатком борных фильтров могут быть примеси в порошке бора.

Еще один интересный способ использования фильтра описан в [95]. При определении Mn в присутствии W (или наоборот) в контейнер для облучения образцов вставлялся дополнительный фильтр из мешающего элемента, вследствие чего значительно снижалась интерферирующая наведенная активность.

В [89] описано применение экрана из индия (In) наряду с кадмиевым экраном и даны способы расчета степени пропускания нейтронов различных энергий в зависимости от толщины экрана. В [103] с целью подавления мешающей активации ^{82}Br в биологических образцах предложен способ изготовления специального материала путем смешивания $CdBr_2$ с жидким стеклом с последующим прессованием под давлением.

Активация нуклидов за резонансным экраном идет преимущественно на эпитепловых и быстрых нейтронах. В соответствии с теоретическим подходом [104, 105] скорость активации нуклида равна $r = \Phi_T \sigma_0 + \Phi_{эТ}(I + 0,44\sigma_0)$, где Φ_T — поток тепловых нейтронов, $\sigma_0 \approx 2200 \text{ мс}^{-1}$ — поперечное сечение, $\Phi_{эТ}$ — поток эпитепловых нейтронов, а I — резонансный интеграл, определяемый как

$$I = \int_{E_0}^{1 \text{ МэВ}} \frac{\sigma(E) dE}{E},$$

где $\sigma(E)$ — сечение активации в зависимости от энергии, включая вклад области с зависимостью $1/v$.

Для нуклидов с зависимостью $1/v$ в эпитепловой области резонансный интеграл равен нулю и вклад эпитепловой активации составляет несколько процентов или менее [69, 80], а для нуклидов, имеющих высокие резонансные интегралы, активация соответственно велика. Целесообразность использования ЭНАА для данного элемента определяется с помощью отношения резонансного интеграла к сечению активации на тепловых нейтронах $I_{рез}/\sigma_T$ [69].

Эффект резонансной активации нуклида оценивается величиной его кадмиевого отношения, которое определяется как отношение наведенной активности данного элемента при облучении в полном потоке реакторных нейтронов к активности при облучении с кадмиевым фильтром:

$$R_{Cd} = \frac{\Phi_T \sigma_0 + \Phi_{эТ}(I + 0,44\sigma_0)}{\Phi_{эТ}(I + 0,44\sigma_0)}.$$

Для нуклидов с сечением, подчиняющимся закону $1/v$, в эпитепловой области удельная активность значительно меньше при облучении с кадмиевым фильтром, чем без него, т.е. R_{Cd} имеет большие значения. И наоборот, нуклиды с высокими резонансными интегралами характеризуются малыми $R_{Cd}(1,5-5)$.

В [79] определяется эффективность резонансной активации нуклида A в присутствии мешающего нуклида B с помощью отношения их кадмиевых отношений: $F_a = R_{Cd}(B)/R_{Cd}(A)$. Коэффициент F_a является фактором преимущественной (advantage) активации нуклида A , и чем больше его значение, тем лучше условия определения элемента A и меньше мешающая роль элемента B . С учетом статистических погрешностей при регистрации активности, которые могут снизить предел обнаружения [106, 107], в [106] вводится фактор F_i , называемый фактором улучшения (improvement):

$$F_i = \frac{F_A}{\sqrt{R_A}}$$

Известны способы расчетного определения кадмиевых отношений с помощью элемента, выбранного в качестве стандарта (компаратора) [69]. Такими элементами могут служить, например, Au, In, Na, для которых резонансные интегралы определены другими методами. Тогда кадмиевое отношение для некоторого элемента x может быть вычислено по формуле

$$R_{Cd}(x) = 1 + \frac{\sigma_{0x} I_{Au}}{\sigma_{0Au} I_x} (R_{Cd^{Au}} - 1),$$

где σ_{0Au} и I_{Au} — сечение активации и резонансный интеграл стандарта, а σ_{0x} и I_x — сечение и интеграл определяемого элемента.

Исследования показали, что реальные реакторные потоки отличаются от идеальных, где число нейтронов с энергией E пропорционально $1/E$. В действительности эта зависимость имеет вид $1/E^{1+\alpha}$, где $\alpha < 1$ — малая величина, и при облучении образцов в одном и том же реакторе может быть как больше нуля, так и меньше, в зависимости от позиции облучения [108–112].

В некоторых работах предлагаются методы компараторов для определения реальных нейтронных полей с неидеальным распределением нейтронов по энергии [113–115]. Таким образом, очевидно, что для каждой экспериментальной установки ЭНАА на базе реактора играют роль вещество, геометрия и толщина экрана, а также геометрия облучения образцов. Исходя из трех основных условий при ЭНАА [69]:

- улучшение точности и предела обнаружения ИНАА;
- подавление матричной активности;
- уменьшение влияния быстрых нейтронов,

для каждой конкретной установки (в зависимости от решаемых аналитических задач) экспериментально подбираются и определяются значение резо-

нансного интеграла I , поток нейтронов Φ и кадмиевое отношение. Эффективность определения каждого элемента характеризуется отношением I/σ и определяется в каждом случае использования ЭНАА [98, 100, 116–120].

4. ОБЗОР МЕТОДИЧЕСКИХ РАБОТ ПО ЭНАА

Методические исследования по применению эпитеплового нейтронного активационного анализа можно условно разделить на две части: 1) определение одного или нескольких отдельных элементов в биологических, экологических и геологических образцах [67, 79, 80, 84, 85, 91, 93, 99, 118–156] и 2) многоэлементный анализ различных образцов [56, 69, 82, 87, 92, 94, 96, 100, 114, 156–185]. В какой-то мере такое деление соответствует и временным периодам в развитии метода, которые частично перекрывают друг друга: 1960–1980 гг. и 1970–1990 гг. соответственно.

В первой группе очень много работ, посвященных определению галогенов: I [80, 93, 119, 120, 143–149, 157, 158], Br [91, 137–142, 150–152], одновременно I и Br [121, 136, 159–164] и Cl [124]. С помощью активации резонансными нейтронами биологических образцов (тканей, сыворотки крови и др.) при определении I подавлялось влияние Na, Cl, Mn, Br, а при определении Br — Na, Mn, Cl, I. При определении Br в почве и геологических образцах уменьшалось влияние таких элементов, как W, As, Sb, Mo, Fe. В [121] на примере анализа аэрозолей показано, что метод ЭНАА по сравнению с ИНАА на тепловых нейтронах дает выигрыш в 6,7 раз при определении Br и 9,5 раз при определении I. Во всех работах для резонансной активации используются фильтры из кадмия в виде фольги или кадмиевого корпуса контейнеров для облучения образцов, а также бора в виде капсул, изготовленных из карбида бора (B_4C). В [119] для подавления сильной интерференции активностей Na, Mn, Cl и Br при определении I в биологических образцах в контейнере используется экран из смеси кадмия (Cd 82,8 г/см²), диоксида марганца (MnO_2 0,245 г/см²), бромид марганца ($MnBr_2$ 0,245 г/см²) и хлорида натрия ($NaCl$ 0,490 г/см²). При этом чувствительность определения I становится менее $0,05 \cdot 10^{-6}$.

Определению отдельных элементов в геологических образцах с помощью ЭНАА посвящено множество работ, выполненных на начальной стадии [79, 83, 84, 99, 118, 122–135]. Последовательные исследования, выполненные Э. Стейннесом (Норвегия), положили начало применению метода в геохимии [84, 85, 122–132]. В период 1966–1970 гг. разработана методика определения In [122] и Cu, Ga, Zn [123] в «стандартных рудах»; Cu [126], Mg [81], Mn [125], S [128], P [120], Eu [127], Ru, Cs, Cr [131], V [83]; As, Sb [132] в различных рудах и других объектах геохимического характера. Определению шести элементов (Cu, Co, Fe, Ga, W, Zn) в рудах ме-

тодом ЭНАА посвящена работа [129]. В [89] описан метод определения в силикатных рудах уже целого ряда элементов: Ru, Cs, Sr, Sb, Ba, Tb, Yb, Hf, Ta, Th, U. Обобщением этого цикла исследований служит одна из основополагающих работ по ЭНАА [69]. Наряду с теоретическим обоснованием метода в ней дается обзор всех литературных источников на 1971 г., приводятся основные ядерно-физические характеристики элементов, определяемых с помощью ЭНАА. Рассматриваются аспекты применимости метода для повышения чувствительности и точности определения этих элементов в геологических образцах. Обсуждаются и некоторые ограничения метода:

- изменение реакторного потока в зависимости от вида кадмиевого фильтра;
- трудности определения короткоживущих изотопов, связанные с удаленностью позиции облучения от детектора (при отсутствии пневмотранспорта);
- необходимость удаления кадмиевого фильтра из контейнеров при определении долгоживущих изотопов;
- частый выход из строя кадмиевых контейнеров в связи с воздействием радиации и высокой температуры в реакторных каналах.

Перечислены также некоторые физические процессы, могущие служить источниками ошибок при ЭНАА:

- влияние (n, p) - и (n, α) -реакций на быстрых нейтронах;
- вклад (n, γ) -реакций второго порядка типа ${}_{Z-1}^{A-1}X(n, \gamma) {}_{Z-1}^A X \xrightarrow{\beta^-} {}_Z^A Y(n, \gamma) {}_Z^{A+1} Y$;
- влияние легких нуклидов на термализацию эпитепловых нейтронов;
- влияние материалов реактора на энергетический спектр эпитепловых нейтронов;
- самопоглощение резонансных нейтронов в образце.

Среди исследователей, работающих в области ЭНАА, эта работа пользуется большим авторитетом и является одной из наиболее часто цитируемых. В другой работе 1971 г. [85] метод ЭНАА применяется для определения 42 элементов в лунных метеоритах. Можно считать, что с этого момента началось широкое применение ЭНАА для многоэлементного анализа различных объектов.

Исследованию многоэлементного состава углей и продуктов горения посвящены работы [87, 114]. В [114] дана методика определения 25 короткоживущих изотопов на фоне мешающих элементов Al, Mg, Cl, Ca, V, Mn, Br. Показано, что при определении короткоживущих изотопов ЭНАА предпочтительнее для Ga, As, Br, Sr, In, Cs, Ba, La, Sm, Ho, W, U, а ИНАА на тепловых нейтронах — для Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn. В [87] продолжают эти исследования для долгоживущих изотопов. Для них ЭНАА предпочтительнее

лен при определении Ni, Mo, Re, Sr, Cs, Tb, Ta, W, U, а также As, Se, Br, Zr, Sb, Ba, Hf и Th, присутствующих в углях в малых концентрациях. Для малых концентраций Sc, Fe, Co, Zn, La, Sm, Yb и любых концентраций Cr, Ca, Nd, Eu, Lu предпочтителен ИНАА на тепловых нейтронах. Полученные результаты сравниваются с данными из других работ [168–172].

Почти аналогичны методические исследования ЭНАА для анализа руд и горючих ископаемых. Мешающими элементами считаются Na, La, Sc, Fe. Влияние этих элементов уменьшается при использовании Cd-фильтра. Применение борного фильтра позволяет снизить интерферирующие активности ^{54}Mn , ^{58}Co и ^{47}Sc . В углях с помощью ЭНАА определяются As, Ba, Br, Ni, Rb, Sb, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, U, Zn, а в рудах As, Ba, Cr, Cs, Hf, Ni, Rb, Sb, Sr, Ta, Tb, Th, V, Ti, Zr, тогда как обычный ИНАА на тепловых нейтронах позволяет определять Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Na, Se, Yb в углях и Eu, Fe, Na, Sc, Yb в рудах. Расчетная работа [98] посвящена определению ядерно-физических характеристик элементов при ЭНАА на низкотемпературном реакторе SLOWPOKE с использованием фильтров из Cd и сплава карбида бора (B_4C) с парафином. Подсчитаны кадмиевые и борные отношения для 69 элементов. Показано, что борный фильтр удобнее для анализа короткоживущих изотопов макро-, микро- и следовых элементов в образцах руд, конкреций и почвы. Работа материаловедческого характера [96] посвящена определению 60 примесных следовых элементов в материале из бора или его соединений. Для облучения образцов использовались капсулы, изготовленные из карбида бора (B_4C , 1092 мг/см^2). Для следовых элементов определены борные отношения и пределы обнаружения. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами определения тех же элементов методом ИСП-АЭС. Недостатком метода является то обстоятельство, что из-за малых концентраций определяемых элементов требуется сравнительно много времени для набора статистики.

С конца 1970-х гг. становятся все более актуальными исследования экологического и биомедицинского характера и в связи с этим появляются методические работы по применению ЭНАА для многоэлементного анализа биологических образцов [94, 100, 152, 165]. Работа [165] является одним из первых исследований по ЭНАА биологических образцов (тканей и субстратов). Используются фильтры из Cd и Cd-B. Для кадмиевого фильтра определены пределы обнаружения As, Au, Ba, Br, Cd, Mo, Ni, Sb, Se, Sm, U, а для фильтра Cd-B — As, Cd, Mo, Ni.

В [94] показано, что экран из Cd в канале реактора создает более выгодные условия для анализа короткоживущих изотопов в геологических образцах, а дополнительное использование капсул из карбида бора — в биологических образцах малого объема ($\sim 0,1 \text{ мл}$). Приводятся данные для пределов обнаружения F, Br, Rb, Y, Mo, Pd, Sn, I, Ba, Nd, Sm, Gd, Eu, Hf, W, Re, Pt, Au, Th, U на фоне интерференции Na, Al, Cl, Cs, Mn.

Для уменьшения влияния ^{24}Na , ^{32}P , ^{38}Ca и ^{82}Br при определении As, Br, Cd, Fe, Mn, Mo, Ni, Rb, Se, Sr, Zn в тканях и субстратах методом ЭНАА в [100] также используются контейнеры из карбида бора. Полученные результаты сравниваются с данными, полученными с применением НАА с радиохимическим разделением. В [152] для уменьшения влияния ^{24}Na , ^{38}Cl и ^{56}Mn при определении As, Br, Cd, I, Mg, Mo, Sb, Si, Sn, Sr использованы экраны трех типов — Cd (1 мм), B_4C (800 мг/см²) и смесь Cd, NaCl и MnCl_2 . Определены пределы обнаружения перечисленных элементов и показано, что результаты, полученные для экрана из смеси трех компонентов, близки к результатам, полученным для Cd.

В обзорах работ по ЭНАА, выполненных к середине 1980-х гг. [56, 183], Э.Стейннес выделил самое важное преимущество метода — возможность определения следовых элементов в образцах экологического, биологического и геохимического происхождения. Анализ многих следовых элементов в концентрациях до 10^{-6} в большом числе образцов делает НАА одним из самых компетентных методов в науках о жизни и определяет масштабы его применения.

В обзоре по использованию НАА в экологических исследованиях на 2000 г. [66] рассматриваются их основные направления:

- изучение атмосферных выпадений тяжелых металлов (анализ аэрозолей и биомониторов (мхов, лишайников, грибов));
- определение следовых элементов в топливе и продуктах его переработки;
- исследование загрязнений почв и водных конкреций;
- определение следовых элементов в растительных и животных объектах.

Для компетентности НАА нужны стандартные образцы и материалы сравнения, а использование одновременно с НАА других современных аналитических техник, таких как ААС и ИСП-МС/АЭС, позволяет дополнить число определяемых следовых элементов и получить более полную информацию о состоянии окружающей среды.

Аналогичный обзор современного состояния (на 2000 и 2004 гг.) исследований по применению ядерно-физических методов в геохимии представляют работы [23, 28, 51] соответственно, в которых систематизированы различные варианты НАА, показаны преимущества и недостатки каждого из вариантов, а также основные тенденции их применения. Здесь также подчеркивается значение материалов сравнения и возможности дополнительного использования методов МС, ИСП-МС, ААС, рентгеновской флуоресценции и др.

Интересно отметить, что приоритетным направлением публикаций ведущего международного журнала «Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry» с 2002 г. становится биология. Это лучший показатель успешного применения ядерно-физических методов в науках о жизни.

5. МЕТОДИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО НАА НА РЕАКТОРЕ ИБР-2 И ИБР-2М

При создании радиоаналитического комплекса РЕГАТА на реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ для проведения НАА и радиационных исследований был выполнен ряд методических работ, которые отражены в публикациях сектора НАА [21, 185–190]. К 1983 г. в практике активационного анализа в ЛНФ ОИЯИ на реакторе ИБР-30 уже определились тенденции его применения для определения следовых элементов и проведения серийных анализов образцов биологического и экологического характера и решения прикладных задач, связанных с охраной окружающей среды [191–193].

Импульсный реактор на быстрых нейтронах ИБР-2М (ИБР-2 до модернизации в 2007–2010 гг.) является одной из лучших современных установок такого типа. При средней тепловой мощности 2 МВт его пиковая мощность в импульсе составляет 1500 МВт. Средняя плотность потока тепловых нейтронов у поверхности замедлителя равна $10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а в импульсе $10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Уникальная трехконтурная система охлаждения обеспечивает условия, необходимые для облучения биологических и экологических образцов — температуру 60–70 °С. Для работ по активационному анализу предназначены четыре рабочих канала реактора, где облучение образцов возможно как тепловыми и быстрыми, так и резонансными (эпитепловыми) нейтронами. Канал Ch1, предназначенный для ЭНАА, снабжен кадмиевым экраном цилиндрической формы толщиной 0,7 мм.

На реакторе ИБР-2 на начальной стадии методических работ была предпринята попытка использования экрана из гадолиния для ЭНАА и его сравнения с кадмиевым экраном. Изучение спектра резонансных нейтронов при использовании Gd-экрана толщиной 100 мкм показало, что для нейтронов с энергией $E > 0,55 \text{ эВ}$ сечение поглощения пропорционально не $1/E^{1+\alpha}$, а подчиняется закону $1/E^{1+\alpha} \exp(-2,37/\sqrt{E})$. С этим связано существенное уменьшение величины отношения I_0/σ_0 для таких элементов, как Na, K, Ca, Cr, Fe, Zn, La, Ce и др., без существенного уменьшения активации элементов с высоким значением отношения при энергии больше 10 эВ. Такой экран с успехом может быть использован для многоэлементного ЭНАА образцов, где нежелательная активность связана с элементами, имеющими резонансы при энергиях меньше 0,55 эВ. Однако впоследствии в связи с большей долговечностью и доступностью материала использовался кадмиевый канал с толщиной стенок 0,7 мм и граничной энергией 0,4 эВ. Эти методические эксперименты будут продолжены в дальнейшем на реакторе ИБР-2М.

Следует отметить, что по сравнению с резонансными фильтрами, используемыми, как правило, в виде фольги для заворачивания образцов или в качестве материала контейнеров и капсул для облучения, стационарный,

низкотемпературный кадмиевый канал реактора ИБР-2 обладает рядом преимуществ, важных при НАА серийных образцов, обеспечивая постоянство геометрии, стабильность нейтронных потоков и надежность в условиях длительной эксплуатации. При анализе короткоживущих изотопов существенно сокращается время до измерения, так как нет необходимости удалять активированные кадмиевые фильтры. Основные характеристики каналов облучения даны в [189].

Каналы Ch1 и Ch2 герметически связаны с пневмотранспортной установкой (ПТУ) РЕГАТА с длиной трасс ~ 50 – 60 м. Время транспортировки 3–20 с. Для доставки образцов на облучение и обратно используются транспортные контейнеры из полиэтилена и алюминия, а в особых случаях используются также контейнеры из фторопласта или из чистого углерода. Для длительного облучения в каждый канал можно загружать до семи контейнеров одновременно.

Все механические операции, включая извлечение капсул с образцами из транспортного контейнера за 1,5 с, выполняются автоматически по сигналам системы управления.

После выгрузки транспортных контейнеров производится переупаковка содержащихся в них образцов, а затем их измерение на детекторах γ -излучения. Установка РЕГАТА оборудована четырьмя спектрометрическими трактами на основе полупроводниковых детекторов из сверхчистого германия с разрешением 1,96 кэВ для γ -линии 1332,4 кэВ ^{60}Co с эффективностью регистрации 30 % относительно $3 \times 3''$ детектора NaI для той же линии.

Для определения долгоживущих изотопов используется канал Ch1. Образцы облучаются от 3 до 5 сут, затем переупаковываются и измеряются дважды, после выдержки 4 и 15–20 сут. Время измерения варьируется от 1,5 до 10 ч. Для определения короткоживущих изотопов (Mg, Al, Cl, Ca, V, Mn, I) используется канал Ch2. Образцы облучаются 3 мин и измеряются дважды, после выдержки 3–5 мин и 20 мин в течение 5–8 и 20 мин соответственно [189]. Для работы с высокоактивными образцами ПТУ РЕГАТА оборудована тремя горячими камерами, одна из которых соединена шлюзом с блоком выгрузки облученных образцов. Для определения содержания элементов с коротким (секундным) периодом полураспада используется циклический вариант НАА с возможностью автоматической транспортировки облученного образца на детектор в системе пневмотранспорта.

Все перечисленные экспериментальные особенности радиоаналитического комплекса РЕГАТА на ИБР-2 позволили достичь целого ряда преимуществ:

- возможность анализа на тепловых, эпитепловых и быстрых нейтронах;
- относительная стабильность нейтронных потоков в каналах;
- стационарный кадмиевый канал, обеспечивающий одинаковые условия при серийном анализе образцов;

- точность выдержки геометрии облучения образцов и временных интервалов анализа;
- режим низких температур при облучении экологических и биологических образцов;
- постоянство влияния материалов реакторных конструкций;
- автоматизация операций НАА;
- радиационная безопасность вследствие удаленности радиоаналитического комплекса от активной зоны реактора.

Для обработки результатов измерений спектров наведенной активности образцов в секторе НАА ЛНФ создан пакет компьютерных программ, описанный в [190].

Обобщением методических результатов и исследований экологического характера конца 1990-х гг. является работа [21], в которой приведены основные ядерно-физические характеристики 45 элементов, определяемых ИНАА на тепловых, резонансных и быстрых нейтронах ИБР-2 в биологических и экологических образцах. В табл. 5 приводятся данные для долгоживущих изотопов $T_{1/2} > 15$ ч, а в табл. 6 — для короткоживущих изотопов. Показано, что ЭНАА особенно предпочтителен для определения таких элементов, как Ni, As, Se, Sr, Mo, Ag, I.

Из рис. 6 видно, для каких элементов ЭНАА является преимущественным по сравнению с основным конкурентным методом, а именно ИСП-МС, при анализе растительных и биологических образцов [21].

В последние десятилетия из-за стремительного развития альтернативных методов анализа, в частности главного конкурента НАА — ИСП-МС (ионная масс-спектрометрия со связанной плазмой), НАА, оставаясь референтным аналитическим методом, требует дальнейшего совершенствования для сохранения своих лидирующих позиций. Чтобы придать новый импульс использованию этого метода, необходимо расширить его возможности за счет его методических усовершенствований. Один из путей повышения конкурентоспособности НАА на реакторе ИБР-2М — это комбинированное использование ЭНАА и системы подавления комптоновского рассеяния.

Принцип подавления комптоновского рассеяния в γ -спектрометрических измерениях в ИНАА был предложен Купером и Броунеллом еще в 1967 г. [194], но вплоть до 1990-х гг. он не нашел широкого применения. В 1996 г. Ландсбергер и Пешев опубликовали обзор [195] по применению подавления комптоновского рассеяния в ИНАА. Идея метода состоит в существенном уменьшении комптоновского континуума от высокоэнергетических γ -квантов, часто являющегося серьезной помехой при измерении низкоэнергетических γ -квантов. Дополнительным выигрышем при применении метода является и то обстоятельство, что вклады в спектр от радионуклидов,

Таблица 5. Ядерные данные для элементов, определяемых по долгоживущим изотопам ($T_{1/2} > 15$ ч) с помощью (n, γ)-реакций [21]

Элемент	Радионуклид	$T_{1/2}$ образующегося нуклида	I_0/σ_0 [69]
Предпочтительнее ЭНАА			
Ga	^{71}Ga	14,1 ч	6,7
As	^{75}As	26,3 ч	13,6
Se	^{74}Se	119,8 сут	10,0
Br	^{81}Br	35,3 ч	19,3
Rb	^{85}Rb	18,7 сут	14,8
Sr	^{84}Sr	64,8 сут	13,2
Zr	^{96}Zr	16,7 ч	248
Mo	^{98}Mo	65,9 ч	53,1
Ag	^{109}Ag	249,7 сут	17,5
Cd	^{114}Cd	53,5 ч	39,6
Sn	^{112}Sn	115,1 сут	48,4
Sb	^{121}Sb	2,70 сут	33,0
Sb	^{123}Sb	60,2 сут	28,8
Cs	^{133}Cs	2,06 лет	12,7
Ba	^{130}Ba	11,8 сут	24,8
Sm	^{152}Sm	46,7 ч	14,4
Eu	^{153}Eu	8,56 ч	5,7
Cd	^{158}Cd	18,6 ч	31
Tb	^{159}Tb	72,1 ч	17,9
Ho	^{165}Ho	26,8 ч	10,9
Tm	^{169}Tm	128,6 сут	14,5
Ta	^{181}Ta	114,4 сут	32,3
W	^{186}W	23,9 ч	13,7
Re	^{185}Re	90,6 ч	15,4
Au	^{197}Au	2,7 сут	15,7
Th	^{232}Th	27,4 сут (^{233}Pa)	11,5
U	^{238}U	2,35 сут (^{239}Np)	103,4
Обычный НАА			
Na	^{23}Na	15,0 ч	0,59
Mg	^{26}Mg	9,46 мин	0,64
Al	^{27}Al	2,24 мин	0,71
K	^{42}K	12,4 ч	0,97
Ca	^{46}Ca	4,53 сут	1,3
Ca	^{48}Ca	8,72 мин	0,45
Sc	^{45}Sc	83,8 сут	0,43
Cr	^{50}Cr	27,7 сут	0,53
Mn	^{55}Mn	2,58 сут	1,05
Fe	^{58}Fe	44,5 сут	0,97
Co	^{59}Co	5,27 лет	1,99

Окончание табл. 5

Элемент	Радионуклид	$T_{1/2}$ образующегося нуклида	I_0/σ_0 [69]
Обычный НАА			
Cu	^{63}Cu	12,7 ч	1,14
Zn	^{64}Zn	243,9 сут	1,91
La	^{139}La	40,3 ч	0,88
Ce	^{140}Ce	32,5 сут	0,83
Nd	^{146}Nd	11,0 сут	2,00
Eu	^{151}Eu	12,4 лет	0,87
U	^{235}U	Деление	0,48

Таблица 6. Ядерные данные для элементов, определяемых по короткоживущим изотопам ($T_{1/2} < 10$ ч) с помощью (n, γ)-реакций [21]

Элемент	Радионуклид	$T_{1/2}$ образующегося нуклида	I_0/σ_0
Предпочтительнее ЭНАА			
F	^{19}F	11,2 с	23,4
Br	^{79}Br	4,42 ч	13,2
Rh	^{103}Rh	17,7 мин	11,0
		42,3 с	7,6
In	^{115}In	4,34 мин	7,5
		54,2 мин	16,8
Sn	^{124}Sn	9,52 мин	60,1
I	^{127}I	25,0 мин	24,8
Lu	^{175}Lu	3,64 ч	34,8
Th	^{232}Th	22,3 мин	11,5
U	^{238}U	23,5 мин	103,4
Обычный НАА			
Mg	^{26}Mg	9,46 мин	0,64
Al	^{27}Al	2,24 мин	0,71
Cl	^{37}Cl	37,2 мин	0,69
Ca	^{48}Ca	8,72 мин	0,45
Sc	^{45}Sc	18,7 с	0,55
Ti	^{50}Ti	5,76 мин	0,67
V	^{51}V	3,75 мин	0,55
Mn	^{55}Mn	2,58 ч	1,05
Ni	^{64}Ni	2,52 ч	0,67
Cu	^{65}Cu	5,10 мин	1,06
Ba	^{138}Ba	83,1 мин	0,88
Dy	^{164}Dy	1,26 мин	0,25
		2,33 ч	0,19
U	^{235}U	Деление	0,48

распадающихся с двумя или более γ -квантами в совпадении, будут уменьшены, особенно в том случае, если образец располагается вблизи поверхности детектора. Некоторые нуклиды, индуцированные в большом количестве нейтронной активацией в образцах различных типов, распадаются с двумя или более γ -совпадениями. Применение схемы подавления комптоновского рассеяния может существенно уменьшить интерференцию таких радионуклидов при определении других элементов, когда определяемый радионуклид распадается без совпадающих γ -квантов (γ -совпадений).

Комбинация метода подавления комптоновского рассеяния и эпитепловой активации хорошо зарекомендовала себя при анализе аэрозольных фильтров [196], природных вод [197] и биологических стандартов [71]. Далее рассматриваются потенциальные возможности комбинации этих двух методов применительно к широкому кругу образцов, включая почву, горные породы и так называемые новые материалы (сверхчистые полупроводники и наноматериалы).

В табл. 7 и 8 представлены ядерные данные, позволяющие провести оценку эффективности сочетания эпитепловой активации и метода подавления комптоновского рассеяния в инструментальном нейтронном активационном анализе [198].

Отношения I_0/σ_0 (резонансный интеграл/сечение реакции на тепловых нейтронах) взяты из работ Моэнса и др. [199] и Стейннеса [69].

В табл. 7 содержатся данные для элементов, определяемых с помощью короткоживущих продуктов (n, γ)-реакций с периодом полураспада менее 15 ч, а в табл. 8 — с помощью долгоживущих продуктов этих реакций. Такое разделение связано с тем, что ^{24}Na с периодом полураспада 15 ч является главным интерферирующим элементом как для короткоживущих, так и для долгоживущих радионуклидов. В табл. 7 и 8 представлены радионуклиды и соответствующие им γ -линии, наиболее часто используемые при определении соответствующего элемента, а также доля распадов, в которых каждый γ -квант испускается в совпадении с одним или более γ -квантом [200].

Согласно Ландсбергеру и Ву [20], система подавления комптоновского рассеяния может уменьшить фон в 5–10 раз. Баччи и др. [201] для своей системы оценили фактор подавления для $^{137}\text{Cs} \sim 5$, варьирующийся с расстоянием от детектора. Очевидно, что подавление совпадающих γ -квантов зависит от конфигурации спектрометра и, возможно, даже в большей степени от расстояния между образцом и детектором. Надо иметь в виду, что помещение образца близко к детектору существенно изменяет вероятность попадания совпадающих γ -квантов в полупроводниковый детектор, что влияет на эффективность подавления комптоновского рассеяния.

Учитывая характеристики основных интерферирующих радионуклидов, приведенные в табл. 7 и 8, в целом можно предсказать, в каких случаях использование системы подавления комптоновского рассеяния эффективно, а в

Таблица 7. Некоторые ядерные данные для соответствующих короткоживущих нуклидов ($T_{1/2} < 15$ ч)

Элемент	Радионуклид	$T_{1/2}$	I_0/σ_0^*	Энергия γ -линии, кэВ	Совпадения, %
Na	^{24}Na	15 ч	0,59	1368	100
				2754	100
Mg	^{27}Mg	9,5 мин	0,68	842	2
				1013	0
Al	^{28}Al	2,3 мин	0,74	1780	0
S	^{37}S	5,1 мин	1,1	3090	0
Cl	^{38}Cl	37,3 мин	0,69	1600	100
				2170	100
K	^{42}K	12,4 ч	0,97	1524	0
Ca	^{49}Ca	8,8 мин	—	3100	0
Ti	^{51}Ti	5,8 мин	0,66	928	1
V	^{52}V	3,8 мин	0,55	1434	1
Mn	^{56}Mn	2,58 ч	1,05	847	48
Ni	^{65}Ni	2,56 ч	0,64	1115	40
				1481	0
Cu	^{64}Cu	12,8 ч	1,1	511	100
				^{66}Cu	5,1 мин
Zn	^{69m}Zn	13,8 ч	2,9	439	0
Ga	^{72}Ga	14,1 ч	6,6	835	90
Sr	^{87m}Sr	2,83 ч	5,7	388	0
Zr	^{97}Zr	17 ч	231	747	7
				^{97}Nb	72 мин
Mo	^{101}Mo	14,6 мин	18,8	2080	0
				^{101}Tc	14 мин
In	^{116}In	54 мин	16,3	417	100
				1097	100
I	^{128}I	25 мин	23,7	1293	100
				441	15
Cs	^{134m}Cs	2,9 ч	13,2**	127	0
Ba	^{139}Ba	82,9 мин	0,89	1430	0
Sm	^{155}Sm	22,4 мин	6	104	0
Eu	^{152}Eu	9,3 ч	3,9**	122	100
				963	0
Dy	^{165}Dy	139,2 мин	< 0,5**	94	0
Er	^{171}Er	7,5 ч	5,3**	124	100
				308	100
U	^{239}U	23,5 мин	100	75	0

*Данные из работы Мознса и др. [199].

**Данные Стейннеса [69].

Таблица 8. Некоторые ядерные данные для соответствующих долгоживущих нуклидов ($T_{1/2} > 15$ ч)

Элемент	Радионуклид	$T_{1/2}$	I_0/σ_0^*	Энергия γ -линии, кэВ	Совпадения, %
Na	^{24}Na	15 ч	0,59	1368	100
				2754	100
Ca	^{47}Ca	4,53 сут	1,28**	1300	0
	^{47}Sc	3,43 сут		160	0
Sc	^{46}Sc	83,9 сут	0,44	889	100
				1121	100
Cr	^{51}Cr	27,8 сут	0,49	320	0
Fe	^{59}Fe	44,6 сут	1,3	1095	0
				1292	5
Co	^{60}Co	5,26 лет	1,99	1173	100
				1332	100
Zn	^{65}Zn	244 сут	1,91	1115	0
Ga	^{72}Ga	14,1 сут	6,62	630	100
				835	100
As	^{76}As	26,5 сут	13,6	559	20
Se	^{75}Se	120,4 сут	10	122	100
				136	100
				265	100
				280	100
				401	87
Br	^{82}Br	35,3 ч	18,5	554	100
				777	100
				1044	100
				1475	61
Rb	^{86}Rb	18,7 сут	11,3	1078	0
Sr	^{85}Sr	64,9 сут	13,3**	514	0
Zr	^{95}Zr	64 сут	4,61	724	0
	^{95}Nb	35,2 сут		756	0
Mo	^{99}Mo	66 ч	53,1	765	0
	^{99m}Tc	6 ч		181	33
				740	100
Ag	^{110m}Ag	250 сут	15,4	143	0
				657	100
				764	100
				884	100
				937	100
1387	100				

Продолжение табл. 8

Элемент	Радионуклид	$T_{1/2}$	I_0/σ_0^*	Энергия γ -линии, кэВ	Совпадения, %
Cd	^{115}Cd	53,5 ч	78**	530	2
	^{115m}In	4,50 ч		335	0
In	^{114m}In	50 сут	131**	192	0
Sn	^{113}Sn	115 сут	30	393	2
	^{117m}Sn	14 сут	82	158	100
Sb	^{122}Sb	2,80 сут	33,9	564	5
	^{124}Sb	60,3 сут	30,2	603	78
				1692	100
Cs	^{134}Cs	2,05 лет	12,4	605 796	100 100
Ba	^{131}Ba	11,5 сут	25**	123	100
				216	15
				373	35
				493	100
La	^{140}La	40,2 ч	1,32	326	100
				487	100
				815	100
				1596	73
Ce	^{141}Ce	32,5 сут	0,82	145	0
Nd	^{147}Nd	11,1 сут	2,3**	91	6
				531	0
Sm	^{153}Sm	46,8 ч	14,4	103	40
Eu	^{152}Eu	12,4 лет	1,15**	122	100
				965	100
				1087	0
				1408	100
	^{154}Eu	8,5 лет	4,21	123	100
				724	100
				1278	100
Gd	^{159}Gd	18 ч	24**	363	0
Tb	^{160}Tb	72,1 сут	17	87	100
				298	100
				879	100
				966	50
				1178	100
Ho	^{166}Ho	26,9 ч	10,3	81	0
Tm	^{170}Tm	128,6 сут	13,5**	84	0

Окончание табл. 8

Элемент	Радионуклид	$T_{1/2}$	I_0/σ_0^*	Энергия γ -линии, кэВ	Совпадения, %
Yb	^{169}Yb	30,7 сут	4,6**	63	100
				94	100
	^{175}Yb	4,2 сут	0,46	283	100
				396	0
Lu	^{177}Lu	6,7 сут	< 0,5**	113	50
				208	100
Hf	^{181}Hf	42,4 сут	2,62	133	100
				482	100
Ta	^{182}Ta	115 сут	33,5	100	100
				179	100
				222	100
				264	100
				1189	100
W	^{187}W	23,9 ч	13,2	134	100
				478	100
				686	0
Ir	^{192}Ir	74,2 сут	3,8**	308	84
				316	100
				468	100
Au	^{198}Au	2,70 сут	15,7	412	0
Hg	^{197}Hg	64,1 ч	0,49	77	0
	^{203}Hg	46,9 сут	0,98	279	0
Th	^{233}Pa	27 сут	11,5	300	100
				312	0
				416	0
U	^{239}Np	2,35 сут	100	106	100
				228	100
				278	0***

* Данные Моэнса и др. [199].
** Данные Стейннеса [69].
*** В случае, если совпадающий γ -квант с энергией 7,9 кэВ не определяется.

каких нет. Основными интерферирующими радионуклидами при ИНАА короткоживущих изотопов в экологических, геологических и биологических образцах в большинстве случаев являются ^{28}Al (2,3 мин), ^{56}Mn (2,58 ч) и ^{24}Na (15 ч). В случае ^{24}Na γ -кванты с энергией 1368 и 2754 кэВ со-

впадают и могут быть существенно подавлены. В случае ^{56}Mn γ -квант с энергией 1811 кэВ может быть подавлен аналогичным образом, так же, как и частично подавлен γ -квант с энергией 847 кэВ. Однако в случае ^{28}Al γ -квант с энергией 1780 кэВ является моноэнергетическим, и подавления не происходит.

Таким образом, преимущество использования системы подавления комптоновского рассеяния при ЭНАА короткоживущих изотопов может проявляться только для образующихся нуклидов с периодом полураспада 5–10 мин и более.

К долгоживущим нуклидам почв, силикатных горных пород и других экологических образцов, облученных нейтронами, относятся ^{140}La (40,2 ч), ^{59}Fe (44,6 сут), ^{46}Sc (83,9 сут) и ^{60}Co (5,26 лет). За исключением ^{59}Fe , эти нуклиды испускают совпадающие γ -кванты, которые могут быть существенно подавлены в процессе измерений с помощью системы подавления комптоновского рассеяния. Таким образом, использование системы подавления комптоновского рассеяния при измерении спектров наведенной активности долгоживущих радионуклидов при активации эпитепловыми нейтронами позволит существенно улучшить предел обнаружения благодаря уменьшению интерференции от матричных компонент в γ -спектрах.

Учитывая эти факторы и принимая во внимание значения I_0/σ_0 и $\gamma\gamma$ -совпадений, приведенных в табл. 7 и 8, среди элементов, подходящих для ЭНАА, можно выделить следующие элементы, определение которых будет заметно улучшено в измерениях с подавлением комптоновского рассеяния.

Короткоживущие: Sr (^{87m}Sr), Zr ($^{97}\text{Zr}/^{97}\text{Nb}$), I, Cs (^{134m}Cs), Eu (9,3 ч ^{152}Eu , 963 кэВ), U (^{239}U).

Долгоживущие: As, Rb, Sr (^{85}Sr), Mo (^{99m}Tc), In (^{114m}In), Sn (^{113}Sn), Sb (^{122}Sb), Ba (^{131}Ba , 216 кэВ), Gd, Ho, Tm, W (^{187}W , 686 кэВ), Au, Th, U (^{239}Np).

Для других элементов, хорошо определяемых после активации эпитепловыми нейтронами (Ga, Se, Ag, In, Cs, Tb, Yb, Hf, Ta, W), использование спектрометрии с подавлением комптоновского рассеяния нецелесообразно.

6. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ НАА

Проведение аналитических исследований при решении прикладных задач в науках о жизни, как правило, связано с многоэлементным анализом большого числа образцов. Результаты этих исследований во многом зависят от выбора аналитического метода, а также от его характеристик, таких как точность, сходимости, воспроизводимость и достоверность полученных данных [88, 105, 202]. Совокупность этих характеристик и определяет качество аналитических исследований.

Метод НАА основан на определении концентрации анализируемого элемента с помощью измеренного значения наведенной активности в характерном энергетическом интервале. При абсолютном варианте НАА (расчет с использованием ядерных констант) эта активность определяется по формуле [108]

$$A = \sigma \Phi \left(\frac{m}{M} \right) N_A \Theta P_\gamma \xi (1 - \exp(-\lambda t_{\text{обл}}))(1 - \exp(-\lambda t_{\text{изм}})) \exp(-\lambda t_{\text{охл}}),$$

где A — измеренная активность (Бк); σ — сечение активации определяемого изотопа (см^2); Φ — поток нейтронов ($\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$); m — масса определяемого элемента (г); M — атомная масса определяемого элемента (г/моль); N_A — число Авогадро (1/моль); Θ — распространенность активируемого изотопа; P_γ — вероятность излучения γ -квантов с энергией E ; ξ — эффективность детектора по энергии E ; $t_{\text{обл}}$, $t_{\text{изм}}$, $t_{\text{охл}}$ — временные интервалы облучения, измерения и охлаждения образца соответственно; λ — постоянная распада образованного изотопа.

При относительном варианте НАА, в случае, когда образец и эталон одинаковой массы облучаются и измеряются в одинаковых условиях, концентрация анализируемого элемента определяется по простой формуле

$$C_{\text{обр}} = C_{\text{стан}} \frac{A_{\text{обр}}}{A_{\text{стан}}}.$$

В этом случае, если образцы разной массы облучаются и измеряются не одновременно, то

$$C_{\text{обр}} = C_{\text{стан}} \frac{A_{\text{обр}}}{A_{\text{стан}}} \frac{1 - \exp(-\lambda t_{\text{обл.стан}})}{1 - \exp(-\lambda t_{\text{обл.обр}})} \frac{1 - \exp(-\lambda t_{\text{обл.стан}})}{1 - \exp(-\lambda t_{\text{обл.обр}})} \frac{\exp(-\lambda t_{\text{обл.стан}})}{\exp(-\lambda t_{\text{обл.обр}})} \times \frac{W_{\text{ст}}}{W_{\text{об}}} \frac{\Phi_{\text{ст}}}{\Phi_{\text{обр}}},$$

где $W_{\text{ст}}$, $W_{\text{обр}}$ — масса стандарта и образца соответственно.

Точность анализа характеризует близость его результатов к истинному значению концентрации определяемого элемента. Так как НАА является ядерно-физическим методом, его точность зависит прежде всего от ядерных констант определяемого элемента: сечения реакции, энергии γ -квантов, выхода γ -излучения, константы распада и др. [117]. В инструментальном активационном анализе источником погрешностей может быть смещение определяемого пика, связанное с дрейфом параметров спектрометра, интерференция γ -квантов других элементов, самопоглощение нейтронов и измеряемых γ -квантов в образце, побочные ядерные реакции и другие факторы.

Все возможные погрешности могут быть разделены на три основные группы [39, 88, 105, 202]:

— *случайные погрешности* — статистический характер счета γ -квантов; различие нейтронного потока при облучении образца и стандарта; различие потока γ -излучения при измерении образца и стандарта; неомогенность образца; различие матрицы образца и стандарта;

— *систематические погрешности* — загрязнение образцов; содержание в них влаги; погрешности в определении концентраций элементов в стандарте; изменение эффективности регистрации фотопика детектором; фоновое излучение; самоэкранирование нейтронов образцом; термализация нейтронов в образце, связанная с наличием легких элементов в его матрице; поглощение γ -квантов в образце; погрешности в определении временных интервалов при анализе;

— *дополнительные погрешности* — ошибки, связанные с изменением состава образцов при их подготовке к анализу и сушке (испарение некоторых летучих элементов, загрязнение посторонними элементами и т. д.), а также погрешности в определении массы образцов; ошибки, связанные с обработкой спектров.

При применении абсолютного метода НАА вероятность ошибок гораздо больше, чем при относительном методе, так как в основную формулу входит большее число величин, могущих вносить вклад в суммарную погрешность. В любом случае при анализе требуется постоянная калибровка измерительной системы: мониторинг нейтронного потока, определение эффективности детектора, градуировка спектрометрического тракта по энергии и т. д.

Для улучшения точности абсолютного метода НАА иногда применяют так называемую костандартизацию [203–208]. При этом наиболее часто используют однокомпараторный (моностандартный) метод, основанный на облучении монитора нейтронного потока одновременно с образцом и использовании сложной ядерной константы $K_{0,n}(a)$:

$$K_{0,n}(a) = \frac{M_n \theta_a \delta_a \rho_{\gamma a}}{M_a \theta_n \delta_n \rho_{\gamma n}},$$

где величины с индексом a характеризуют определенный изотоп, а с индексом n — монитор [209]. В качестве монитора нейтронного потока обычно используется золото, так как для него существуют значения $K_{0,Au}$, определяемые в независимых экспериментах относительно многих измеряемых изотопов.

В таких экспериментах погрешности можно отнести к следующим категориям: подготовка образцов и компараторов (стандарты, K_0 -фактор, монитор нейтронного потока); облучение; спектрометрические измерения; радиохимическое разделение [209].

Следует отметить, что для каждой лаборатории характерны свои величины погрешностей, связанные как со специфичностью ее условий, так и с

матрицами анализируемых образцов. Типичные значения наиболее важных величин приведены в табл. 9 [210]. Для каждого отдельного случая погрешность своя, и она может быть сведена к минимуму за счет подбора условий эксперимента и использования вспомогательных методов.

В относительном варианте НАА также большую роль играет использование стандартов и компараторов для учета изменений потока нейтронов, положения образца (при облучении и измерении) и др. факторов, влияющих на точность метода [211–222].

Некоторые работы посвящены экспериментальным методам по уменьшению влияния фонового и комптоновского излучения [194, 223], а также улучшению методов обработки измеряемых спектров [224].

Иногда при НАА применяется метод самопроверки достоверности полученной информации (Selfvalidation) [255, 226]. Определение этого метода дано Бирном: метод, предусматривающий два или более независимых индикатора (измерения) [227]. Среди таких методик можно выделить несколько основных:

- использование реакций на различных изотопах одного и того же элемента;
- использование различных реакций $((n\gamma), (np), (n\alpha), (n, 2n), (n, f))$;
- использование различных нуклидов, образующихся в $(n\gamma)$ -реакциях;
- использование дочерних реакций (например, $^{238}\text{U}(n\gamma)^{235}\text{U} \rightarrow ^{239}\text{Np} \rightarrow ^{239}\text{Pu}$).

Дополнительными методами могут служить:

- использование разных вариантов НАА (например, неразрушающего ИНАА одновременно с радиохимическим разделением РНАА);
- использование селективной активации (тепловыми, эпитепловыми и быстрыми нейтронами);
- использование селективной измерительной техники (α -, γ -, x -спектрометрии, подавления комптоновского излучения, γ – γ -совпадений, β – γ -совпадений, черенковского излучения) [228].

В [25] перечислены элементы, характерные для экологических образцов, которые хорошо определяются НАА (табл. 10). Для 25 из 31 представленного элемента возможно определение концентраций по двум независимым реакциям, а для остальных возможно и по большому числу.

Как известно, наилучший способ достижения сравнимости аналитических результатов — это их «привязка» к соответственно выбранным стандартам [210]. В международной практике для обозначения этого понятия используется термин *tracability*, что в переводе означает прослеживаемость, единство измерений, связь измерений с эталонами.

Tracability — это свойство результата измерений стандартной (эталонной) величины отражать ее значение при выбранной цепи сравнений и заданной погрешности [226].

Таблица 9. Типичные погрешности НАА [210]

Источник	Типичная относительная стандартная погрешность
Подготовка образцов и стандартов	
Определение массы образца, % Определение массы стандарта, % Изменение массы, вызванное влажностью, % Чистота стандартов и стехиометрия составляющих, используемых для их изготовления, % Изотопный состав элементов Возможное загрязнение и соответствующие поправки, %	< 0,001 для образца 100 мг 0,01 (по массе) 0,5 (по объему раствора) От ничтожно малой до нескольких % От 0,1 до нескольких % Незначительна для большинства элементов, нет необходимости учитывать для В, Са, Li и U От 0,1 до нескольких %
Облучение	
Изменение геометрии облучения, % Самопоглощение и рассеяние нейтронов, % Определение времени облучения, % Интерферирующие реакции, % Изменение спектра нейтронов во времени и пространстве, % Летучесть элементов при облучении, %	< 0,1 до 0,5 < 0,01 в большинстве случаев От ничтожно малой до нескольких % От ничтожно малой до нескольких % От ничтожно малой до нескольких % От ничтожно малой до нескольких %
Спектрометрия γ -лучей	
Статистические ошибки счета импульсов, % Различие геометрии измерения, % Эффект перегрузки, % Совпадения Эффект мертвого времени Определение времени распада Определение времени счета Самопоглощение γ -излучения Интерференция пиков и определение их площади, % Флуктуация фона	От 0,2 до 30 От 0,1 до 3 От 0,1 до 1 Исключаются Большею частью ничтожен Большею частью ничтожно мало, но не для ультракороткоживущих Большею частью ничтожно мало Большею частью ничтожно мало, но не для энергии ниже 100 кэВ От 0,2 до нескольких % Большею частью пренебрежима

Таблица 10. Характеристики некоторых ядерных реакций, используемых в НАА [225]

Элемент	Изотоп (распространение, %)	Ядерная реакция	$T_{1/2}$ (период полураспада)	A_t (удельная активность), Бк/мкг	Основные γ -линии, кэВ
F	^{19}F (100)	$(n, \gamma)^{20}\text{F}$	11,0 с	3185	1633,1 (100)
		$(n, p)^{19}\text{O}$	27,1 с	33,6	197,4 (97), 1375,6 (59)
		$(n, \alpha)^{16}\text{N}$	7,13 с	247	2750 (1), 6128 (69)
Na	^{23}Na (100)	$(n, \gamma)^{24}\text{Na}^m$	20,1 мс	$1,05 \cdot 10^5$	472 (100)
		$(n, \gamma)^{24}\text{Na}$	15,02 ч	$5,21 \cdot 10^4$	1368,6 (100), 2754,1 (100)
Mg	^{26}Mg (11,01)	$(n, \gamma)^{27}\text{Mg}$	9,45 мин	0,75	843,8 (72), 1014,4 (28)
		$(n, p)^{24}\text{Na}$	15,02 ч	11,1	1368,6 (100), 2754,1 (100)
Si	^{28}Si (92,2) ^{29}Si (4,7) ^{30}Si (3,1)	$(n, p)^{28}\text{Al}$	2,25 мин	33,7	1778,8 (100)
		$(n, p)^{29}\text{Al}$	6,52 мин	55,8	511,0 (200), 1273 (91)
		$(n, \gamma)^{31}\text{Si}$	2,62 ч	3,52	1266,2 (0,07)
P	^{31}P (100)	$(n, p)^{31}\text{Si}$	2,62 ч	3,08	1266,2 (0,07)
		$(n, \alpha)^{28}\text{Al}$	2,246 мин	9,80	1778,8 (100)
S	^{36}S (0,015) ^{34}S (4,2)	$(n, \gamma)^{37}\text{S}$	5,06 мин	0,13	3102,4 (90)
		$(n, \alpha)^{31}\text{Si}$	2,62 ч	0,0077	1266,2 (0,07)
Cl	^{37}Cl (24,23)	$(n, \gamma)^{38}\text{Cl}^m$	0,8 с	119	671,3 (100)
		$(n, \gamma)^{38}\text{Cl}$	37,2 мин	332	1642,4 (32,8), 2167,5 (44)
Ca	^{46}Ca (0,0033)	$(n, \gamma)^{47}\text{Ca}$	4,54 сут	0,22	159,4 (70)
		$\rightarrow ^{47}\text{Sc}$	8,72 мин	24,4	1296,8 (75) 3084,4 (91,7)
Sc	^{45}Sc (100)	$(n, \gamma)^{46}\text{Sc}^m$	18,7 с	$1,16 \cdot 10^6$	142,5 (100)
		$(n, \gamma)^{46}\text{Sc}$	83,8 сут	$1,22 \cdot 10^6$	889,3 (100), 1120 (100)

Продолжение табл. 10

Элемент	Изотоп (распространение, %)	Ядерная реакция	$T_{1/2}$ (период полураспада)	A_t (удельная активность), Бк/мкг	Основные γ -линии, кэВ
Fe	^{54}Fe (5,8)	$(n, p)^{54}\text{Mn}$	312,5 сут	0,048	834,8 (100)
	^{58}Fe (0,31)	$(n, \gamma)^{59}\text{Fe}$	44,6 сут	2,55	1099,3 (56), 1291,6 (44)
Co	^{59}Co (100)	$(n, \gamma)^{60}\text{Co}^m$	10,48 мин	$1,36 \cdot 10^5$	58,6 (2,1)
		$(n, \gamma)^{60}\text{Co}$	5,27 лет	590	1173,2 (99,9), 1332,5 (100)
Ni	^{58}Ni (67,9)	$(n, p)^{58}\text{Co}$	70,78 сут	4,21	511 (30), 810,6 (99,4)
	^{64}Ni (1,08)	$(n, \gamma)^{65}\text{Ni}$	2,52 ч	7,64	366,5 (4,8), 1481,7 (25,4)
Cu	^{63}Cu (69,1)	$(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$	12,7 ч	$1,27 \cdot 10^5$	511 (37), 1345,8 (0,48)
	^{65}Cu (30,9)	$(n, \gamma)^{66}\text{Cu}$	5,10 мин	8258	1039 (9)
Zn	^{64}Zn (48,9)	$(n, \gamma)^{65}\text{Zn}$	243,7 сут	43,6	1115,5 (49,80)
	^{68}Zn (18,6)	$(n, \gamma)^{69}\text{Zn}^m$	13,9 ч	7657	438,9 (100)
Se	^{74}Se (0,9)	$(n, \gamma)^{75}\text{Se}$	120 сут	901	264,5 (58,5), 279,5 (25)
	^{76}Se (9,0)	$(n, \gamma)^{77}\text{Se}^m$	17,5 с	$1,32 \cdot 10^5$	161,9 (59,5)
	^{78}Se (23,5)	$(n, \gamma)^{79}\text{Se}^m$	3,89 мин	1182	95,7 (10)
	^{80}Se (50,0)	$(n, \gamma)^{81}\text{Se}$	18,5 мин	908	275,9 (0,50), 290 (0,4)
	^{82}Se (9,0)	$(n, \gamma)^{83}\text{Se}$	22,5 мин	204	226 (35), 356 (75), 512 (45)
Br	^{79}Br (50,69)	$(n, \gamma)^{80}\text{Br}$	17,4 мин	$2,20 \cdot 10^4$	617 (7,2)
	^{81}Br (49,31)	$(n, \gamma)^{82}\text{Br}$	35,4 ч	$2,38 \cdot 10^4$	554,3 (72), 619 (40), 776,5 (83)
Rb	^{85}Rb (72,2)	$(n, \gamma)^{86}\text{Rb}$	18,65 сут	435	1076,6 (8,8)
	^{87}Rb (27,8)	$(n, \gamma)^{88}\text{Rb}$	17,7 мин	121	898 (14,5), 1836,1 (21,4)
Sr	^{84}Sr (0,56)	$(n, \gamma)^{85}\text{Sr}$	65,2 сут	2,03	514 (99,3)
	^{84}Sr (0,56)	$(n, \gamma)^{85}\text{Sr}^m$	67,7 мин	2,52	151,3 (11,6), 231,7 (85)
	^{86}Sr (9,9)	$(n, \gamma)^{88}\text{Sr}^m$	2,81 ч	26,1	388,4 (83)

Продолжение табл. 10

Элемент	Изотоп (распространение, %)	Ядерная реакция	$T_{1/2}$ (период полураспада)	A_t (удельная активность), Бк/мкг	Основные γ -линии, кэВ
Zr	^{94}Zr (17,4)	$(n, \gamma)^{95}\text{Zr}$ $\rightarrow ^{95}\text{Nb}$	65,5 сут	3,22	724,2 (43), 756,7 (54,6), 765,8 (99)
	^{96}Zr (2,8)	$(n, \gamma)^{97}\text{Zr}$ $\rightarrow ^{97}\text{Nb}$	16,8 ч	10,7	657,9 (98), 743,4 (94)
Mo	^{98}Mo (23,8)	$(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ $\rightarrow ^{99}\text{Tc}^m$	66,02 ч	214	140,5 (81,3), 181,1 (7,0)
	^{100}Mo (93,63)	$(n, \gamma)^{101}\text{Mo}$ $\rightarrow ^{101}\text{Tc}$	14,6 мин	79,3	191,9 (18,1), 306,9 (82,8)
Ag	^{107}Ag (51,83)	$(n, \gamma)^{108}\text{Ag}$	2,41 мин	$2,67 \cdot 10^5$	632,9 (1,7), 433,9 (0,47)
	^{109}Ag (51,83)	$(n, \gamma)^{110}\text{Ag}^m$	250,4 сут	169	657,7 (94,4), 884,7 (73,5)
	^{109}Ag (48,17)	$(n, \gamma)^{110}\text{Ag}$	24,6 с	$2,44 \cdot 10^6$	657,7 (4,5)
Sn	^{112}Sn (0,96)	$(n, \gamma)^{113}\text{Sn}$ $\rightarrow ^{113}\text{In}^m$	115,1 сут	2,36	391,7 (64,2)
	^{116}Sn (14,3)	$(n, \gamma)^{117}\text{Sn}^m$	14 сут	2,34	158,4 (65)
	^{122}Sn (4,72)	$(n, \gamma)^{123}\text{Sn}^m$	40,1 мин	6,83	159,7 (84)
	^{124}Sn (5,8)	$(n, \gamma)^{125}\text{Sn}^m$ $(n, \gamma)^{125}\text{Sn}$	9,2 мин 9,65 сут	65,0 7,28	332 (99) 915,5 (4), 1066,6 (9), 1088,9 (4)
I	^{127}I (100)	$(n, \gamma)^{128}\text{I}$ $(n, 2n)^{126}\text{I}$	25,0 мин 13,0 сут	$1,19 \cdot 10^4$ 0,094	442,9 (17,5), 526,6 (1,7) 388,5 (32,4), 666,2 (31,2)
	^{121}Sb (57,25) ^{121}Sb (42,75)	$(n, \gamma)^{122}\text{Sb}$ $(n, \gamma)^{124}\text{Sb}$	2,72 сут 60,3 сут	$2,51 \cdot 10^4$ 908	564,1 (63) 602,7 (20), 1691,5 (50)
Cs	^{133}Cs (100)	$(n, \gamma)^{134}\text{Cs}^m$ $(n, \gamma)^{134}\text{Cs}$	2,9 ч 2,06 лет	556 649	127,4 (14) 604,7 (97,6), 795,8 (85,4)

Окончание табл. 10

Элемент	Изотоп (распространение, %)	Ядерная реакция	$T_{1/2}$ (период полураспада)	A_t (удельная активность), Бк/мкг	Основные γ -линии, кэВ
Ba	^{130}Ba (0,101)	$(n, \gamma)^{131}\text{Ba}$	11,7 сут	17,6	216 (21), 496,3 (41,3)
	^{135}Ba (6,59)	$(n, \gamma)^{136}\text{Ba}^m$	0,308 с	1306	818 (100), 1050 (100)
	^{138}Ba (71,66)	$(n, \gamma)^{139}\text{Ba}$	83,3 мин	92,8	165,8 (22)
Hf	^{174}Hf (0,17)	$(n, \gamma)^{175}\text{Hf}$	70 сут	93,5	61,5 (14), 343,6 (85)
	^{177}Hf (18,5)	$(n, \gamma)^{178}\text{Hf}^m$	4,3 с	6940	325,6 (93,7), 426,5 (96,2)
	^{178}Hf (27,2)	$(n, \gamma)^{179}\text{Hf}^m$	18,7 с	$6,04 \cdot 10^5$	215,5 (82), 307 (24,3)
	^{179}Hf (13,8)	$(n, \gamma)^{180}\text{Hf}^m$	5,5 ч	1454	215,3 (82), 332,2 (93), 443,1 (80)
	^{180}Hf (35,1)	$(n, \gamma)^{181}\text{Hf}$	42,4 ч	1066	133 (43), 482,2 (86)
	^{196}Pt (25,3)	$(n, \gamma)^{197}\text{Pt}$	18,3 ч	2075	80,1 (21), 191,3 (5,7)
Pt	^{198}Pt (7,2)	$(n, \gamma)^{199}\text{Pt}$	30,8 мин	232	317 (5,6), 542,7 (16,5)
	^{198}Pt (7,2)	$(n, \gamma)^{199}\text{Pt}$	3,13 сут	916	158,4 (76,8), 208,2 (16,6)
		$\rightarrow ^{199}\text{Au}$			
Hg	^{196}Hg (0,15)	$(n, \gamma)^{197}\text{Hg}$	64,1 ч	$1,49 \cdot 10^4$	67,0 (20), 68,8 (36), 77,3 (20), 77,9 (13)
	^{202}Hg (29,7)	$(n, \gamma)^{203}\text{Hg}$	46,6 сут	274	279,2 (81,5)
Tl	^{203}Tl (29,5)	$(n, \gamma)^{204}\text{Tl}$	3,78 лет	21,6	69–71 (1,1)
		$(n, 2n)^{202}\text{Tl}$	12,2 сут	0,061	439,5 (95)
U	^{235}U (0,72)	(n, f)	Различный		Различные гамма-излучатели
	^{235}U (0,72)	(n, f)	Различный		Измерение запаздывающих нейтронов
	^{235}U (0,72)	(n, f)	—		Метод треков деления
	^{238}U (99,27)	$(n, \gamma)^{239}\text{U}$	23,5 мин	5987	74,7 (59,3)
	^{238}U (99,27)	$(n, \gamma)^{239}\text{U}$ $\rightarrow ^{239}\text{Np}$	2,35 сут	$2,38 \cdot 10^4$	106,1 (100) 228,2 (55), 277,5 (61)

Чтобы обеспечить эти требования, в каждом конкретном случае необходимо

- выбрать соответствующий метод (процедуру и условия) измерений;
- подобрать подходящие стандарты (материалы сравнения);
- для выбранного метода оценить суммарную погрешность измерения и показать, что она находится в приемлемых пределах;
- показать, что учитываются все факторы, влияющие на результат измерения как образца, так и стандарта;
- определить численный вклад каждого фактора в суммарную погрешность;
- подобрать соответствующие математические и статистические методы обработки полученных результатов.

В международной аналитической практике большое значение имеет деятельность организаций международного аналитического контроля [225, 229]:

- профессионального, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry);
- метрологического, BIPM (International Bureau of Weights and Measures);
- контроля качества, EURACHEM (A European Focus for Analytical Chemistry);
- аккредитации, ILAC (International Laboratory Accreditation Conference);
- стандартизации, ISO (International Organization for Standardization).

Периодически проводимые мероприятия этих организаций призваны установить общие критерии к контролю качества аналитических измерений: Quality Control (QC) — анализ стандартных образцов и образцов сравнения с целью проверки точности и повторяемости результатов измерений, а также Quality Assurance (QA) — оценка достоверности, надежности результатов [229], включающая в себя

- калибровку аппаратуры, совершенствование статистической обработки, использование контрольных методик;
- участие в межлабораторных сравнениях и тестах;
- проверку надежности аналитических методов и сходимости результатов;
- проверку процедур обработки и интерпретации результатов;
- проверку надежности используемой аппаратуры.

За последние годы благодаря специальным мероприятиям МАГАТЭ намного улучшилось качество стандартных образцов и материалов сравнения. Появились специальные материалы для анализа биологических и экологических объектов: NIST-SRM (standard reference material), IAEA, BCR и др., а также простые растворы, предназначенные для калибровки инструментального спектрометрического оборудования [229–238]. Для экологических

исследований особенно подходят такие стандартные материалы, как IAEA Lichen-336, IAEA SDM-2T, [237, 239], которые находят применение в аналитических исследованиях на реакторе ИБР-2. Для определения особо малых концентраций редкоземельных элементов были разработаны специальные стандарты на основе мелкодисперсных порошков Al_2O_3 и SiO_2 [240]. Для анализа биологических образцов методом НАА использовались и синтетические стандартные образцы, изготовленные на основе фенолформальдегидной смолы [241].

С целью стандартизации условий анализа и контроля измерительной аппаратуры для определения плотности потока нейтронов применяют мониторы из золота и циркония [189].

Для калибровки детектора используют стандартные γ -спектрометрические источники (ОСГИ), а также аттестованные источники: ^{152}Eu и суммарный источник $^{131}Ba + ^{152}Eu$.

В рамках различных программ, организуемых МАГАТЭ, Национальным институтом стандартов и технологии США и другими центрами, систематически проводятся сравнения аналитических результатов, полученных в различных исследовательских центрах. В частности, в работе [242] представлены результаты аттестации биологических материалов сравнения, полученные в рамках таких программ. Сравнение с рекомендуемыми значениями показывает хорошую сходимость результатов, отражающую качество аналитических результатов, полученных на установке РЕГАТА ИБР-2 ЛНФ.

Высокая точность определения состава примесей в твердых матрицах позволила включить НАА в 2007 г. в число основных (primary) методов для его использования в метрологических целях и сертификации эталонных материалов [243–248].

7. ПРИМЕНЕНИЕ ЭНАА НА РЕАКТОРЕ ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ В НАУКАХ О ЖИЗНИ

7.1. Атмосферный мониторинг с помощью аэрозольных фильтров. Состояние окружающей среды, а тем самым и здоровье населения во многом зависят от состояния земной атмосферы. Основу атмосферы представляет смесь газов, представленных в табл. 11 [249].

Помимо этого в воздухе могут присутствовать как другие газы, так и суспензии жидких или твердых частиц. Частицы поступают в воздух либо от естественных источников (почвы, горных пород, водоемов, живых организмов и т. д.), либо вследствие антропогенной активности (промышленность, транспорт, топливо, отходы жизнедеятельности и т. д.). Атмосфера по существу является аэрозольной системой, где твердые частицы диспергированы в смеси газов. Следовые элементы могут входить в состав этих частиц или

Таблица 11. Состав атмосферных газов (объем, %) [249]

Основной состав					Инертные газы			
N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂	He	Ne	Ar	Kr	Xe
78,1	20,9	0,03–0,04	0,01	0,0005	0,0018	0,93	0,0001	0,000009

удерживаться на их поверхности в адсорбированном состоянии. При этом взаимодействие составляющих аэрозолей достаточно сложно и зависит от многих параметров (элементного состава, видов соединений, концентраций элементов, размеров частиц и т. д.).

Среди большого разнообразия атмосферных поллютантов выделяются так называемые традиционные — окись азота, окись серы, озон; тяжелые металлы; радионуклиды; радон; полициклические ароматические соединения и галогенсодержащие органические соединения. В некоторых странах, таких как США и Нидерланды, существуют приоритетные списки особо вредных веществ, подлежащих контролю.

Наиболее важными критериями вредности являются степень токсичности, потенциальная канцерогенность, устойчивость соединений, их растворимость, степень биоаккумуляции живыми организмами, а также количественная эмиссия и уровень концентраций, присутствующий в окружающей среде [250]. По всем этим критериям особо вредными считаются *тяжелые металлы* (ТМ).

Исследование атмосферных выпадений следовых элементов с помощью специальных аэрозольных фильтров представляет собой классическое направление в этой области. Аспирационная методика отбора проб требует использования специальных устройств — пробоотборников. В них большие объемы воздуха пропускаются через различные фильтры или каскадные поглотители [251].

Выбор типа фильтра зависит как от размеров аэрозольных частиц, так и от используемого аналитического метода. Применение НАА требует, чтобы элементы, входящие в состав фильтра, не образовывали радионуклиды под действием нейтронного облучения. Поэтому на ранней стадии работ по аэрозольным фильтрам, начатым на ИБР-2 в 1980-х годах, изучался элементный состав фильтров различных типов и материалов [252–254].

Возможности НАА в изучении атмосферных аэрозолей показаны в работе [255], выполненной на ИБР-2. Характеристика образцов и аспирационных режимов их получения, представленная Институтом химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН, дается в табл. 12.

Аспирация проводилась через мелкопористые фильтры с использованием каскадного поглотителя для аэрозольных частиц субмикронных размеров. В табл. 13 приводятся значения пределов обнаружения методом НАА 39 эле-

Таблица 12. Характеристики фильтров и режимов аспирации [255]

Фильтр	S , см ²	m , мг	V_{air} , м ³	V_{air}/S , м ³ /см ²	V/t , м ³ /ч
Ф1	0,5–2	5–10	20	10–40	0,8
Ф2	50	150–200	200	4	8

ментов в аэрозольных фильтрах двух исследованных типов, а также даны их концентрации в воздухе сравнительно чистого района Северного полюса и загрязненного региона Сибири. Разработанная методика применялась для решения некоторых конкретных задач атмосферного мониторинга Тюменской и Новосибирской областей, а также Красноярского края [258].

Методом НАА были изучены несколько сотен образцов аэрозольных фильтров, отобранных в различных точках этих регионов. На основании данных, полученных для 100 точек сравнительно чистых местностей, из всех областей путем усреднения были определены значения фоновых концентраций 45 элементов, так называемый средний уровень природного фона. Статистическая обработка всего массива полученных данных позволила оценить факторы обогащения аэрозолей по отдельным металлам, а также изменения их концентраций.

Особый интерес представляет работа по аэрозольным фильтрам [259], выполненная совместно с Национальным центром ядерной безопасности и радиационного контроля (Каир, Египет). Методом НАА исследовались недельные циклы элементов-поллютантов в воздухе Великой Каирской долины. Эти работы, подобные исследованиям, выполненным в США и Канаде [260, 261], позволили обнаружить так называемый эффект выходного дня (Sunday effect) — увеличение эмиссии загрязнений воздуха в конце недели, в субботу и воскресенье, когда значительная часть производств останавливалась на выходные и выбросы снижались.

Образцы целлюлозных фильтров типа Whatman-41, размером 25 × 25 см, отбирались с помощью импакторов в течение зимних месяцев 1997–1998 гг. на трех аэрозольных станциях вблизи Каира, расположенных на расстоянии ~ 30 км друг от друга в направлении с севера на юг при аспирации 540 м³ воздуха со скоростью прокачки 25 м³/ч. Анализ проб с использованием эпитепловых нейтронов (ЭНАА) проводился на реакторе ИБР-2. Полученные результаты представлены в виде временного и пространственного распределений на рис. 7 и 8 соответственно. Из рис. 7 следует, что минимум концентраций элементов в аэрозольных фильтрах наблюдается в выходные дни мусульманского мира — в четверг и пятницу, в то время как в аэрозолях Атлантического побережья Америки минимум концентраций элементов приходится на субботу и воскресенье.

Таблица 13. Сравнение пределов обнаружения [255]

Элемент	Предел обнаружения для Ф1 и Ф2, нг/м ³	Северный полюс, нг/м ³ [256]	Сильно загрязненная область, нг/м ³ [257]
Na	1,2–22	3,3	200–1200
Al	0,5–660	0,82	600–1500
Mg	1,2–33000	0,72	100–2600
Cl	0,5–290	2,4	200–7000
K	105–1800	2,4	400–4000
Ti	> 0,5	0,1	80–140
Mn	0,05–330	0,012	30–390
Sc	0,00093–0,0037	0,00016	0,2–1,3
Cr	0,13–0,5	0,04	5–590
Ni	0,029–0,13		10–300
Fe	2,5–11	0,62	500–8100
Co	0,0017–0,0062	0,0005	0,5–3,1
Cu	280–910	0,03	10–350
Zn	0,033–0,13	0,033	80–1200
Se	0,0033–0,032	< 0,8	1–20
As	0,0034–0,19	0,031	2–4
Br	0,0022–0,28	2,6	4–30
Sr	0,11–0,43	0,052	20–50
Rb	0,012–0,045	0,002	2–20
Mo	0,0063–0,52		1–10
Ag	0,0023–0,0055	< 0,0004	1–10
Sn	0,093–0,31		1–20
Cd	0,013–1,0	< 0,015	2–20
Sb	0,0004–0,0013	0,0008	0,5–10
Ba	0,20–0,45	0,016	30–100
Cs	0,0004–0,0015	0,0001	0,2–10
La	0,0023–0,095	0,00045	0,6–12
Ce	0,024–0,19	0,004	1–30
Sm	0,00013–0,0081	0,0001	0,1–2,8
Eu	0,0018–0,0086	0,00002	0,1–10
Tb	0,00024–0,0011		
Yb	0,0027–0,017	< 0,05	0,04–0,6
Hf	0,0018–0,0065	0,00006	
Ta	0,00018–0,00054	0,00007	0,04–0,2
W	0,0073–0,44	0,0015	0,7–20
Au	0,00004–0,0017	0,00004	0,01–0,5
Hg	0,015–0,66	0,17	0,5–10
Th	0,00043–0,0018	0,00014	0,1–3,0
U	0,001–0,093		0,1–0,3

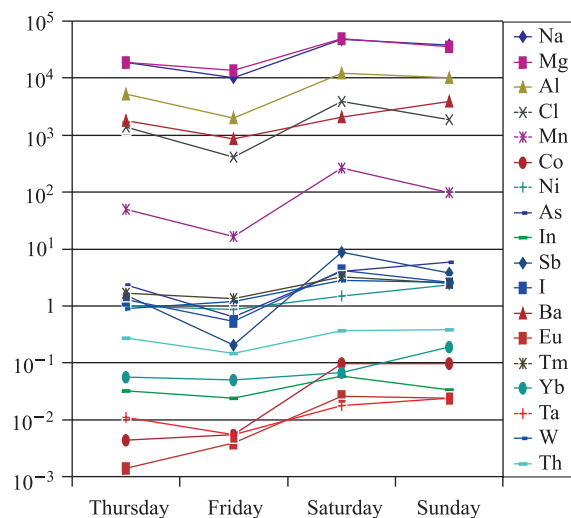


Рис. 7. Концентрация элементов в фильтрах в зависимости от дня недели [259]

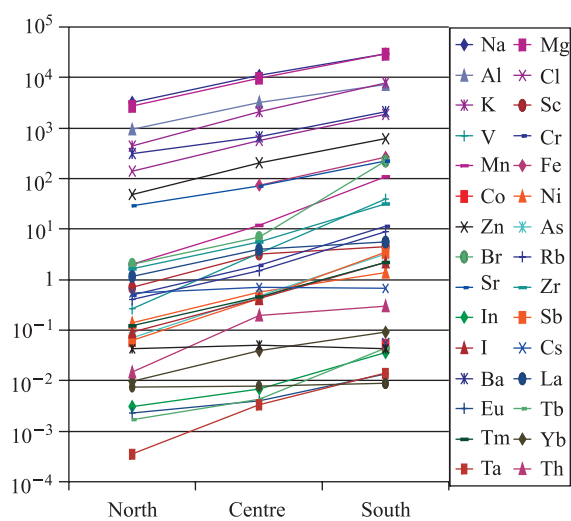


Рис. 8. Концентрация элементов в фильтрах вдоль Великой Каирской долины [259]

Пространственное распределение (рис. 8) демонстрирует тенденцию роста концентраций тяжелых металлов редкоземельных элементов и актинидов в направлении с севера на юг, что соответствует преимущественному движению воздушных потоков вдоль реки Нил из Сахары в сторону Средиземного моря.

К результатам ЭНАА словацких аэрозольных фильтров из Братиславы [262] была применена концепция фактора обогащения [263] для выявления источников загрязнения, отличных от земной коры. Фактор обогащения (enrichment factor) представляет собой отношение

$$EF = \frac{(c(x)/c(Al))_{\text{sample}}}{(c(x)/c(Al))_{\text{crust}}},$$

где в числителе — концентрация интересующего элемента $c(x)$ в образце, нормированная на концентрацию выбранного элемента, например, $c(Al)$, в этом же образце, а в знаменателе — соответствующее выражение для элемента земной коры. В данном случае использовали средние концентрации элементов в гумусовом почвенном слое Словакии [264]. Согласно критерию, предложенному для аэрозолей в [265]: если $EF < 7$, то аэрозольные частицы имеют почвенное (земная кора) происхождение, а если $EF > 7$, то аэрозольные частицы антропогенного происхождения, такие элементы, как Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Hg и Pb, в аэрозольных фильтрах из Словакии имеют антропогенное происхождение (рис. 9).

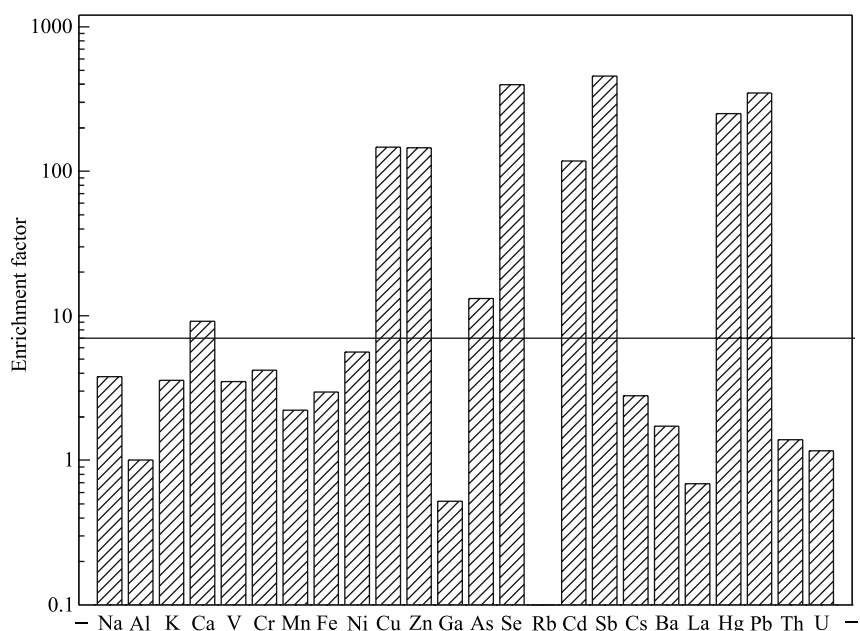


Рис. 9. Фактор обогащения, рассчитанный для ряда элементов, определенных с помощью ЭНАА в аэрозольных фильтрах из Братиславы [262]

В этой же работе были изучены сезонные вариации концентраций элементов в атмосферных аэрозолях из Братиславы. Выраженный максимум концентраций для ряда элементов (Ca, Cu, U, Ba, Mn и Ti), по-видимому, связан с интенсивным вертикальным перемещением воздушных масс в пределах тропосферы, типичным для жаркого времени года. Таким образом, температура воздуха является главным метеорологическим фактором, влияющим на сезонные вариации элементного состава нижнего слоя атмосферы.

7.2. Биомониторинг атмосферных выпадений следовых элементов.

7.2.1. Пассивный биомониторинг. Контроль воздушных загрязнений на практике представляет собой комплексную проблему. Необходимо выявить источники тех или иных загрязнений и их эмиссию, подобрать соответствующие аналитические методы количественного определения концентраций отдельных элементов с необходимой точностью, оценить степень риска от воздействия отдельных видов загрязнений на окружающую среду и здоровье человека с учетом экологических аспектов [266, 267].

В настоящее время не существует международного законодательства и перечня приоритетных мероприятий в области охраны окружающей среды [268].

Тем не менее в ходе интенсивных исследований, предпринимаемых как в отдельных странах, так и в международном масштабе, развиваются и совершенствуются направления с использованием передовых аналитических методов и компьютерных статистических программ обработки данных. Одним из таких направлений является изучение атмосферных выпадений тяжелых металлов и других токсичных элементов с помощью биомониторов. Начало этим исследованиям было положено более ста лет назад во Франции, когда в 1886 г. впервые были использованы лишайники для исследования состояния окружающей среды вблизи Парижа [269].

К началу XX в. относятся исследования атмосферных загрязнений с помощью лесных деревьев [270], а к 1950–1980 годам — начало последовательных исследований лишайников [271–273] и других видов растительности [274, 275]. Обзорам исследований по мониторингу распределений пространственных загрязнений и их влиянию на различные экосистемы посвящены работы [276–282].

Живые организмы (или их части), используемые для оценки состояния окружающей среды, определяются в литературе как биоиндикаторы, биомониторы, биосенсоры. Эти термины зачастую используются как эквивалентные. В [283–287] биоиндикаторы и биомониторы определяются как живые организмы, служащие для качественного и количественного описания окружающей среды соответственно. Термин биосенсор чаще всего используется для продуктов биотехнологий (белков, ферментов и др.).

При выборе биомониторов для характеристики атмосферных аэрозолей основными критериями являются:

- способность отклика на изменение концентраций определяемых следовых элементов;
- естественное существование в изучаемом регионе;
- возможность отбора образцов в определенное время года;
- толерантность к повышенному уровню поллютантов.

В качестве дополнительных можно рассматривать и другие критерии:

- низкие фоновые концентрации следовых элементов в изучаемых образцах;
- независимость их усвоения от локальных условий;
- соответствие уровня определяемых концентраций возможностям выбранной аналитической техники;
- быстрота и легкость сбора образцов.

В качестве биомониторов используются лишайники, мхи, папоротники, трава, кора и листва деревьев, хвоя и т. д. Во время исследований атмосферных выпадений тяжелых металлов на ИБР-2 лишайники и сосновая хвоя для биомониторинга применялись в [288, 289]. Изучались также и торфяные колонки [290]. Однако основной объем работ в этом направлении проводился с применением мхов-биомониторов.

Техника использования мхов-биомониторов развивается как метод изучения атмосферных выпадений тяжелых металлов с 1960 г. [291, 292].

Мхи хорошо удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к биомониторам. Развитая поверхность их наземной части обеспечивает хороший контакт с атмосферным воздухом, а значит, и вероятность осаждения и захвата аэрозолей. В этом отношении можно считать, что мхи-биомониторы являются аналогами атмосферных фильтров. Поверхностные свойства кутикулы мха способствуют легкому проникновению ионов металлов в клетки к местам их связывания [293].

В связи с малоразвитой корневой системой контакт мхов с почвой, а значит, и поступление металлов с субстратами можно считать пренебрежимо малым. Мхи обычно толерантны даже к высокому уровню загрязнений. Некоторые виды мхов, такие как *Hylocomium splendens* и *Pleurosium schreberi*, признаны наиболее удобными в качестве биомониторов в исследованиях атмосферных выпадений тяжелых металлов [291–303]. Эти виды широко распространены в среднем климатическом поясе и встречаются в большинстве европейских стран. Так как мхи *Hylocomium splendens* и *Pleurosium schreberi* имеют отчетливо выраженные годовые приросты, их можно использовать и для изучения временных трендов. Отбор образцов мха не составляет большого труда и легко проводится в летнее время года с охватом больших регионов. Мхи эффективно концентрируют большинство ТМ и др. микроэлементов из воздуха и осадков. Некоторые типы мхов (*Hylocomium splendens*, *Pleurosium schreberi*, *Hypnum copressiforme*) распространены в широком интервале умеренных климатических зон, а их растущая часть такова, что годовой при-

рост может быть легко идентифицирован. Сбор образцов несложен, анализ мхов значительно проще, чем осадков, период экспозиции может быть точно определен — обычно для анализа берется трехлетний прирост мха. Начало их использования в технике биомониторинга было положено в скандинавских странах, где проводились широкомасштабные исследования атмосферных выпадений для оценки влияния загрязнений на окружающую среду.

По сравнению с оценкой атмосферных выпадений с помощью обычных аэрозольных фильтров метод мхов-биомониторов гораздо проще и дешевле. Фоновый уровень концентраций большинства следовых элементов во мхах намного ниже их содержания в атмосферных выпадениях [299–302].

Метод мхов-биомониторов в сочетании с ядерно-физическими аналитическими методами анализа регулярно используется в течение трех последних десятилетий в странах Западной Европы для изучения атмосферных выпадений ТМ, а за последние 15 лет он нашел распространение и в странах Восточной Европы.

Концентрации ТМ в мхах хорошо коррелируют с атмосферными выпадениями, а переход к абсолютным величинам содержаний ТМ в воздухе через калибровку по общему количеству осадков достаточно прост [303].

В 1998 г. 36 стран, в том числе и Россия, подписали Конвенцию Организации Объединенных Наций по контролю выбросов ТМ в атмосферу с помощью биомониторинга (Протокол Архуса). ООН создала специальную Экономическую комиссию для Европы, которая призвана формировать научную политику стран, подписавших Конвенцию ООН, в области изучения критических уровней озона и оценки атмосферных выпадений тяжелых металлов в Европе по методологии, основанной на одномоментном сборе и анализе мхов-биомониторов (Task Force Meeting of the UNECE ICP Vegetation). Информацию о деятельности этой комиссии можно найти на сайте Интернета <http://icpvegetation.ceh.ac.uk>.

Начиная с 1995 г. сектор НАА ЛНФ ОИЯИ вносит вклад в Европейскую программу «Атмосферные выпадения тяжелых металлов в Европе — оценки на основе анализа мхов-биомониторов», передавая результаты анализа мхов-биомониторов в Европейский атлас. Одновременные сборы мхов (moss surveys) регулярно проводились в 1995/1996 [304], 2000/2001 [305] и 2005/2006 гг. [306]. Нейтронный активационный анализ (НАА) для исследования мхов-биомониторов позволяет определять до 45 элементов: Ag, **Al**, As, Au, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, **Cr**, Cs, Dy, Eu, **Fe**, Hf, **Hg**, I, In, K, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, **Ni**, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, V, U, W, Yb, Zn, Zr. Важные с экологической точки зрения элементы **Cd**, **Cu**, **Hg**, **Pb** определяются дополнительно, методом атомной абсорбционной спектроскопии (ААС). Приведенный набор элементов существенно превышает число элементов, которые включаются в Европейский атлас (отмечены полужирным шрифтом). Не все из вышеперечисленных элементов являются

элементами-загрязнителями воздуха, однако их определение многоэлементным анализом не требует существенных дополнительных затрат, и они могут быть использованы в качестве трэйсеров трансграничного переноса воздушных масс.

НАА проводится на реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ в Дубне с использованием активации эпитепловыми нейтронами наряду с полным спектром нейтронов. Измерение наведенной гамма-активности проводится с помощью Ge(Li)-детекторов с разрешением 2,5–3 кэВ для гамма-линии 1332 кэВ ^{60}Co , а также HPGe-детектора с разрешением 1,9 кэВ для гамма-линии 1332 кэВ ^{60}Co . Для обработки гамма-спектров и расчета концентраций элементов используется пакет программ, разработанный в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка. Содержания элементов рассчитываются как относительным методом с использованием аттестованных эталонных материалов Lichen-336 (лишайник, МАГАТЭ), DK-1 (датский мох), Pine Needles (иглы сосны, NIST), так и абсолютным методом с использованием ядерных констант.

ААС мхов проводится по единой методике в России в аналитической лаборатории Геологического института РАН с использованием спектрометра Перкина–Элмера (Perkin–Elmer) для определения Cd, Cu, Hg и Pb методом пламенной атомизации, а также в странах, сотрудничающих с ОИЯИ. Аналитические особенности обоих методов описаны в цитируемых ниже статьях. Погрешность определения концентраций для большинства элементов лежит в пределах 5–10 %, и лишь в некоторых случаях составляет 20–25 %.

Первым вкладом в Атлас 1995/1996 гг. [304] были результаты по биомониторингу атмосферных выпадений тяжелых металлов и следовых элементов в Восточных Карпатах (Румыния) [307]. В дальнейшем эти работы в секторе НАА велись в рамках грантов полномочных представителей ряда стран-участниц и координационных программ МАГАТЭ в некоторых промышленных регионах Центральной России (Тульская область [308, 309], Тверская и Ярославская области [310], северо-восток Московской области [311]), Южного Урала [312–314], Республики Удмуртии [315], Норвегии [316], Польши [317–320], Болгарии [321–323], Словакии [325–326], Румынии [327–329], Западной Украины [330], Белоруссии [331], в Сербии и Боснии [332–333], Македонии [334], Хорватии [335] и европейской части Турции [336] совместно со специалистами из этих стран. Вклад сектора НАА ЛНФ ОИЯИ в Европейскую программу ООН по биомониторингу атмосферных выпадений ТМ (UNESCE ICP Vegetation Programme) отражен в большой международной публикации [337].

Аналогичные пилотные проекты были реализованы сектором НАА ЛНФ ОИЯИ в Азии совместно с учеными из Китая [338], Южной Кореи [339], Монголии [340] и Вьетнама [341].

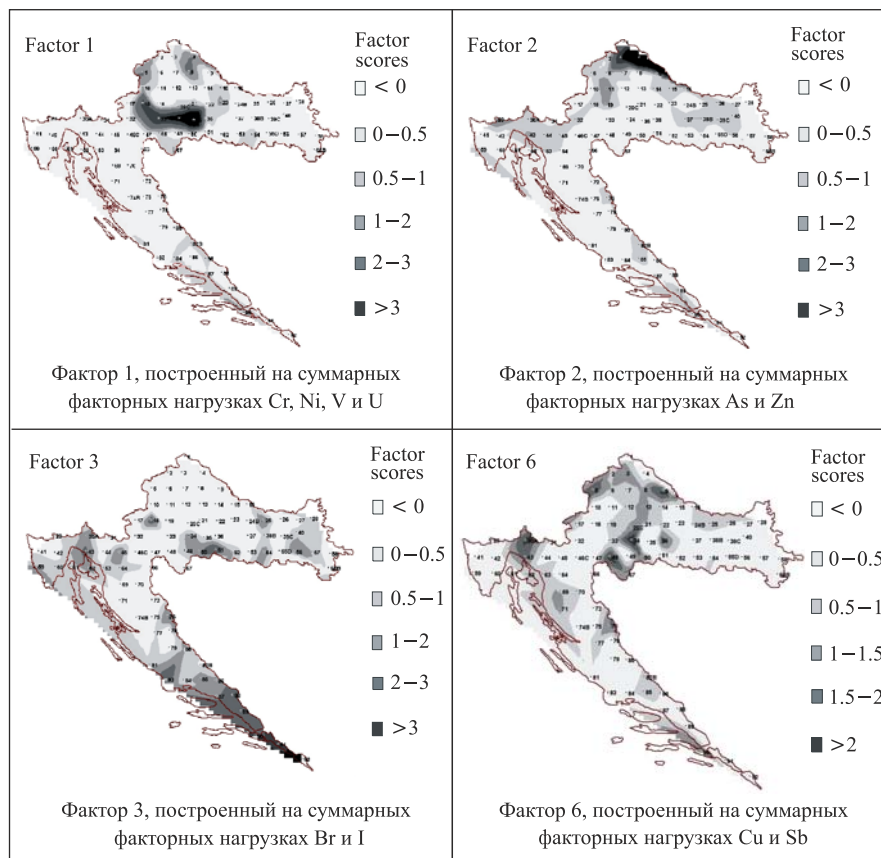


Рис. 10. Пример применения ГИС-технологий для визуализации результатов многомерного статистического анализа в виде карт распределений факторных нагрузок (factor scores) [335]

В работах по биомониторингу атмосферных выпадений ТМ и других следовых элементов наряду с многомерным статистическим анализом (метод главных компонент, или факторный анализ) широко применяются современные ГИС-технологии, позволяющие представлять аналитическую информацию в виде цветных географических карт распределений элементов. В качестве примера на рис. 10 приведены черно-белые карты распределения факторных нагрузок, рассчитанных с помощью программы STATISTICA-6 (факторный анализ) [335]. Для построения растровых контурных карт распределений использована программа GRINVEIW из программного пакета GISINTEGRO

с растровой и векторной графикой. Данный пакет обладает интерфейсом для всех международных стандартов ГИС: ARC-info, MAP-info и т. д.

7.2.2. *Активный биомониторинг.* Методом, альтернативным пассивному биомониторингу с помощью наземных мхов, является активный биомониторинг с использованием мхов-трансплантов (предпочтительнее вида *Sphagnum girgensohnii* Russow, собранных в чистом, фоновом районе), экспонируемых на изучаемых территориях в течение определенного времени.

Этот метод позволяет проводить оценку уровня загрязнения воздуха в тех районах, где нет наземных видов мхов вследствие интенсивной техногенной нагрузки в больших городах, индустриально развитых районах, а также на засушливых территориях, где мхи не произрастают вообще. Результаты, полученные в секторе НАА по активному биомониторингу в Сербии, Польше, Румынии, Болгарии и Греции, отражены в работах [342–347]. В частности, в работе [348] по развитию методики активного биомониторинга — использованию влажных мхов — было показано, что по сравнению с сухими мхами

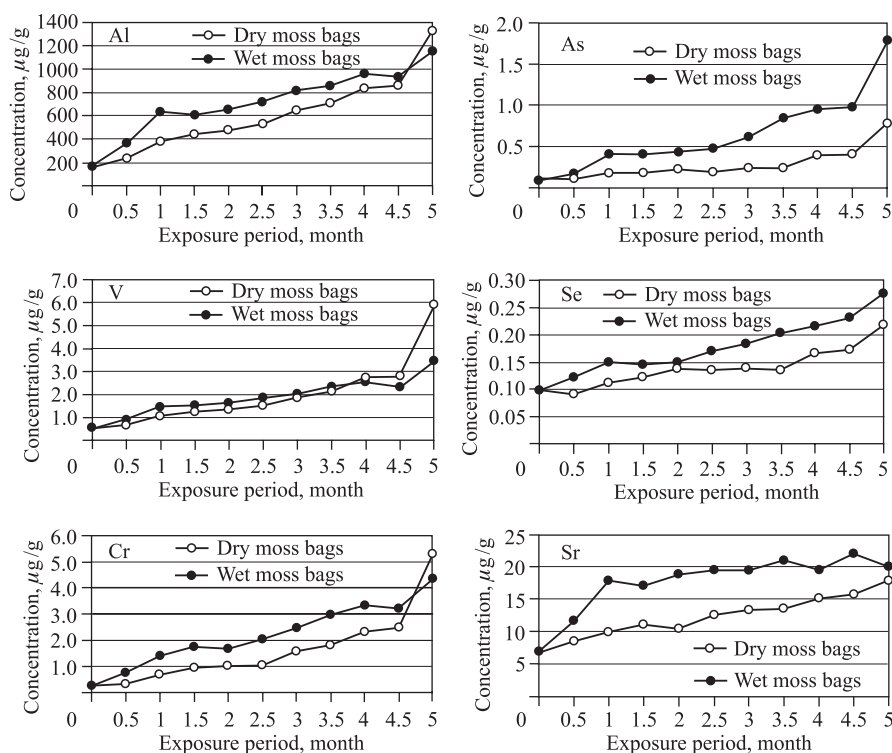


Рис. 11а. Изменение концентраций Al, V, Cr, As, Se и Sr в сухих и влажных мхах-трансплантах в период экспозиции с июня по октябрь 2007 г. [348]

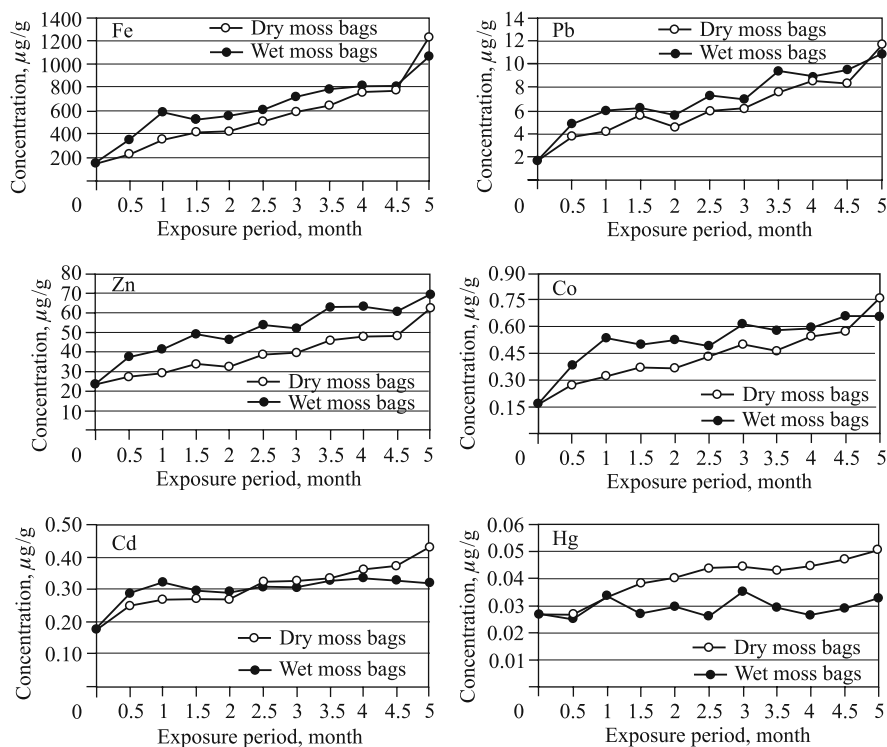


Рис. 116. Изменение концентраций Fe, Zn, As, Cd, Pb, Co и Hg в сухих и влажных мхах-трансплантах в период экспозиции с июня по октябрь 2007 г. [348]

влажные мхи обладают более высокой способностью аккумулировать такие элементы, как Sr, Se, As, Zn, Ca, Mg, Te, Al, Cr, Sm, Si, Be, Ce, Co, Mo, Dy, La, Hf, Nb, Ti и W. На рис. 11 показана динамика аккумуляции Al, V, Cr, Fe, Co, Zn, As, Se, Sr, Cd, Hg и Pb влажными и сухими мхами в период с июня по октябрь 2007 г. с интервалом в 15 сут.

7.3. Определение галогенов во мхах и почвах. Как известно, ЭНАА является уникальным методом для одновременного определения хлора, брома и йода в объектах окружающей среды. Это обстоятельство было использовано при изучении морских градиентов этих элементов в образцах мхов и почв, собранных на расстоянии 0–300 км от побережья Норвегии. Полученные результаты показали, что концентрации всех трех элементов экспоненциально падают с расстоянием от океана, что подтверждает морское происхождение галогенов [349, 350]. Аналогичное поведение галогенов — экспоненциальное уменьшение концентрации с расстоянием от морского побережья Желтого моря — наблюдалось в Южной Корее, в других климатических условиях [339].

7.4. Качество и безопасность продуктов питания. Участие сектора НАА ЛНФ ОИЯИ в координационной программе МАГАТЭ по использованию ядерно-физических аналитических методов в изучении воздействия на здоровье человека токсичных элементов, потребляемых с продуктами питания, выращенными в условиях промышленного загрязнения (2002–2005 гг.), положило начало развитию нового направления в работах сектора по изучению качества и безопасности продуктов питания [351, 352]. В рамках проекта Технической кооперации с МАГАТЭ «Изучение воздействия на здоровье детей потребления продуктов питания, выращенных в промышленно загрязненных районах Центральной России, Южного Урала и Сибири с использованием НАА и ААС» (2003–2005 гг.) методом нейтронной активации было исследовано большое число образцов продуктов питания. В дальнейшем работы по изучению биоаккумуляции химических элементов овощными культурами на техногенно загрязненной территории Тульской области были продолжены совместно с кафедрой ботаники и технологии растениеводства естественно-научного факультета Тульского педагогического университета им. Л. Н. Толстого [353].

Оценка воздействия техногенного загрязнения на микроэлементный состав базидиальных грибов европейской части России была проведена в работе [354]. Показано различие микроэлементного состава съедобных дикорастущих и искусственно культивируемых грибов. НАА 12 видов базидиальных грибов и почв, на которых они произрастали, позволил сделать вывод о том, что высокая концентрация следовых элементов, в том числе тяжелых и токсичных металлов, в грибах — следствие их высокой концентрации в почве в виде доступных для грибов подвижных форм этих элементов. В районах с интенсивным техногенным загрязнением происходит дополнительное наложение и суммирование факторов, способствующих увеличению концентраций подвижных форм металлов в верхнем горизонте почвы.

7.5. Мониторинг на рабочих местах и здоровье персонала. Решение задач экологического мониторинга на предприятиях по производству фосфорных удобрений началось в секторе НАА в 90-е гг. прошлого века совместно со специалистами Геологического института РАН. Благодаря применению ядерно-физических аналитических методов [355] впервые было показано, что фосфорные удобрения являются источником загрязнения среды редкоземельными элементами [356].

Использование ЭНАА на реакторе ИБР-2 в сочетании с методами ААС и ХРФ позволило установить связь между концентрациями элементов-поллютантов (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Pb, (PЗЭ), Th, U и др.) на рабочих местах, а также в сырье, побочном продукте (фосфогипсе) и субстратах (зубах, волосах, ногтях) персонала, занятого в производстве фосфорных удобрений производственного объединения «Минудобрения» в г. Воскресенске Московской области. Эти работы первоначально проводи-



Рис. 12. Корреляция между экогеохимическими и медико-биологическими исследованиями [355]

лись в рамках международной координационной программы МАГАТЭ по мониторингу на рабочих местах и здоровью человека (1997–2001 гг.) [357, 358], а затем были поддержаны грантом 5-й Рамочной программы Европейского союза («Коперникус») «Мониторинг на рабочих местах и оценка здоровья персонала на заводах по производству фосфорных удобрений в России, Польше, Румынии и Узбекистане» (2002–2004 гг.).

Одновременно с анализом биосубстратов персонала и местного населения проводилась оценка общей экологической ситуации в окрестностях этих заводов на основе анализа транспортирующих и депонирующих природных сред (почвы, воды, воздуха), растительности — зерновых культур и продуктов питания [359–363]. На рис. 12 представлена схема исследования, показывающая взаимосвязи и корреляцию между изучаемыми экогеохимическими и медико-биологическими объектами.

Результаты выполненных исследований показали, что производство минеральных азотно-фосфорных удобрений является источником поступления

в окружающую среду F, Ca, Sr и редкоземельных элементов (РЗЭ). Воздействие происходит в основном посредством выброса этих химических элементов в атмосферу. В биосубстратах рабочего персонала и населения обнаружены повышенные концентрации F и РЗЭ. Были разработаны рекомендации по возможности утилизации отходов производства (компоста из отстойников предприятия и фосфогипса) в сельском хозяйстве с целью минимизации ущерба, причиняемого предприятием окружающей среде.

7.6. Использование НАА в оценке негативного воздействия токсичных элементов на почву, донные отложения и водную биоту. НАА хорошо зарекомендовал себя при изучении рассеянных элементов в почве и растительности бореальных лесов европейской части России [364, 365]. Впервые были изучены профили следовых элементов в Al-Fe гумусовых подзолистых почвах в условиях воздушного загрязнения апатитонепелиновым производством и изменяющегося литогенного фона [366, 367].

Исследования загрязнения тяжелыми металлами почвы в районе свинцово-цинкового комбината в г. Велесе Республики Македонии [368], проведенные с использованием ЭНАА на реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ, послужили основой создания Геохимического атласа Велеса и его окрестностей [369]. Международный коллектив авторов этого атласа в 2009 г. был удостоен Государственной премии Правительства Македонии.

ЭНАА химического состава почв вблизи автомобильных дорог с интенсивным движением в Дубне (район тоннеля под каналом) и в Москве (Щелковское и Минское шоссе) позволил выявить наиболее высокий уровень загрязнения почв в районе Щелковского шоссе [370]. Было показано, что концентрации Fe, Zn, Cr, Sb и W экспоненциально убывают с расстоянием от проезжей части дорог. Данные по концентрации Sb (токсикант I группы) и W (твердый металл (hard metal)) были получены впервые (рис. 13).

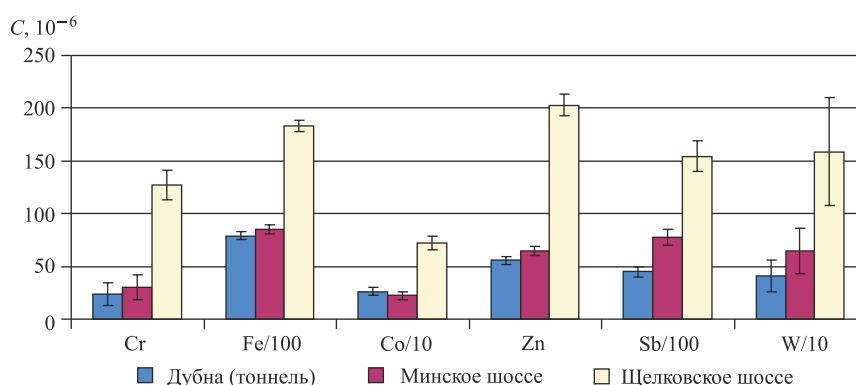


Рис. 13. Средние концентрации металлов в почве вблизи дорог в Дубне и Москве [370]

Для оценки антропогенного воздействия на приток Волги, р. Сестру, в районе Клина (Московская область) были отобраны пробы воды, донных отложений и биоты и проведен их НАА [371]. Результаты показали существенное техногенное загрязнение донных отложений некоторыми тяжелыми металлами ($Fe \gg Zr > Mn > Zn > Cr > V > Ni = As > Co$), и особенно кадмием, вследствие выбросов предприятий текстильной и авиационной промышленности.

Исследовались также донные отложения (ДО), отобранные в дельте Дуная [372]. НАА проводился как с помощью эпитепловых нейтронов (Дубна), так и тепловых (Бухарест, Румыния). Межлабораторное сравнение результатов показало, что данные для Sc, La, Tb, Yb, Th, Na, Rb, Cs, Ba, As, Sb, Hf, Cr, Fe, Co и Zn хорошо согласуются в пределах одного стандартного отклонения, а данные для Ce, Sm, Lu, Ca, Vg и Ta — в пределах двух. Факторный анализ показал, что все элементы образуют единый кластер вне зависимости от метода анализа.

Совместно с румынскими учеными в рамках проекта РФФИ–Румыния было исследовано распределение элементов в незатвердевших донных отложениях в уникальных колонках, отобранных с глубины 600 м бескислородной акватории Черного моря [373–375]. С помощью ИНАА в колонках донных отложений было определено вертикальное распределение 7 макро- (Na, Al, Cl, K, Ca, Ti и Fe) и 31 следовых элементов (Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, As, Se, Vg, Rb, Sr, Zr, Mo, Sn, Sb, I, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Hf, Ta, W, Th и U), в том числе антропогенных поллютантов (Zn, As, Mo, Sn и Sb). Результаты исследования позволили лучше понять динамику как процесса загрязнения окружающей среды, так и процесса седиментации в дельте Дуная под влиянием эрозии почв, судоходства и антропогенной активности в бассейне Дуная.

Распределение загрязняющих веществ в водных объектах (на примере бассейна Оки), а также их перенос подземными и грунтовыми водами в Европейской части России изучались в [376, 377]. Результаты ЭНАА донных отложений, двустворчатых моллюсков и тканей рыб из различных частей пресноводной экосистемы — Рыбинского водохранилища (Центральная Россия) — позволили выявить источники загрязнения окружающей среды в Рыбинске и Череповце, известном крупнейшим в Европе сталелитейным предприятием [378]. Концентрации большинства элементов в ДО превышают концентрации соответствующих элементов в мягких тканях моллюсков (дрейсен) на порядок. Противоположная закономерность обнаружена только для кальция, кобальта, никеля и цинка, концентрации которых в теле дрейсены отличались не более чем в два раза от концентраций этих элементов в донных отложениях, а концентрации селена и брома в теле дрейсены на порядок превышают соответствующие концентрации в донных отложениях (рис. 14).

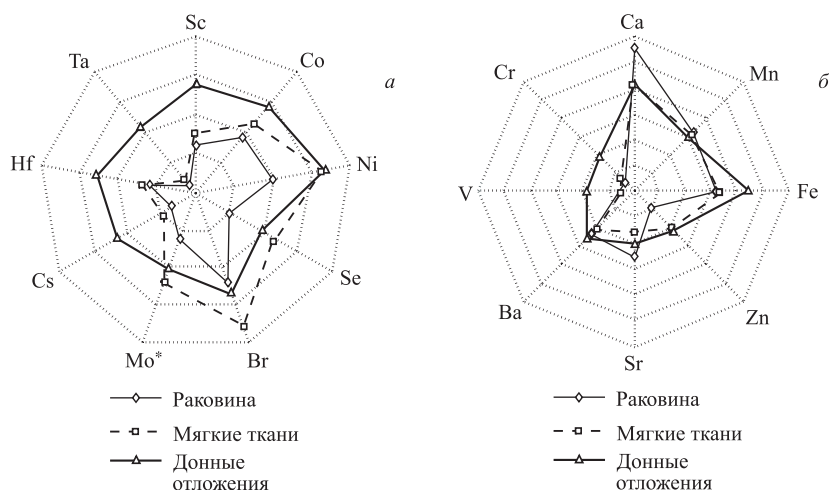


Рис. 14. Концентрации некоторых элементов в раковине, мягких тканях и донных отложениях (логарифмическая шкала) [378]

Это не только означает, что большинство элементов, поглощаемых моллюсками, не аккумулируются, а выводятся из организма [379], но также указывает на физиологическую значимость ряда «эссенциальных» макро- и микроэлементов в организме моллюсков. В то же время известно, что при значительном антропогенном загрязнении микроэлементы могут накапливаться в организме в концентрациях, превышающих физиологически необходимые уровни. В этих условиях организм уже не способен контролировать процессы их поглощения и выделения. Поэтому не исключено, что высокие концентрации цинка, кобальта, никеля в теле дрейсены в нашем случае связаны с влиянием Череповецкого металлургического комплекса, ответственного за антропогенные загрязнители, поступающие в экосистему.

7.7. НАА в биотехнологии новых медицинских препаратов и сорбентов.

Одним из актуальных направлений наук о жизни является область научной и прикладной биотехнологии, связанная с применением сине-зеленой микроводоросли *Spirulina platensis* (*S. platensis*), которая начиная с 1990-х гг. стала одним из широко используемых объектов.

Биомасса спирулины и продукты ее переработки применяются в различных областях пищевой, фармацевтической, парфюмерной промышленности, сельского хозяйства, а также в медицине и научных исследованиях. Столь широкое использование спирулины обусловлено ее легкой усвояемостью (85–95%), высоким содержанием белков (60–70%), богатым аминокислотным и витаминным составом, а также присутствием целого спектра биологически активных веществ [380–382].

Спирулина считается эффективным стимулятором и обладает антивирусным и антиканцерогенным эффектом. Она часто используется параллельно с медицинским воздействием на организм с целью его укрепления и очистки. Исследования показали, что *S. platensis* обладает способностью биотрансформировать и эндогенно присоединять некоторые жизненно важные следовые элементы, такие как Se, I, Cr, Zn и др. При этом как живой организм она аккумулирует элементы в определенных количествах в зависимости от их концентрации в питательной среде, где происходит рост клеток *S. platensis*. Изучению роли следовых элементов в человеческом организме в последнее время уделяется особое внимание [41–47]. Следовые элементы играют важную роль в кислотном метаболизме. Такие металлы, как Fe и Cu, образуют свободные радикалы, а такие, как Zn и Se, способны уменьшать их воздействие.

Селен является нормальным компонентом некоторых ферментов, белков, нуклеиновых кислот. Низкий уровень Se вызывает такие заболевания, как кардиомиопатия, рак, эндемическая остеоартропатия, анемия, нарушение функции зрения и др. Добавление Se в определенных дозах в диету способствует лечению кардиологических заболеваний, снижению риска заболевания раком, СПИДом, замедляет процессы старения и т. д. [383–388]. В России с 1998 г. действует программа «Селен, здоровье, человек» и проводится селенизация населения.

Другой важный следовой элемент, йод, входит в состав всех растений и живых организмов. Он жизненно необходим для развития и роста организма, влияет на обмен веществ и окислительно-восстановительные процессы, функции щитовидной железы, иммунной системы и др. Недостаточность I проявляется в нарушениях различных функций организма — умственных, эмоциональных и некоторых физиологических [389–391].

Очень своеобразным элементом по своему воздействию на человеческий организм является хром. Он жизненно необходим, но может оказывать и токсичное воздействие. Обладая различной валентностью (от +2 до +6), хром имеет два устойчивых состояния: нетоксичный Cr(III) и токсичный Cr(VI). Токсичная форма Cr(VI) легко проникает в клетки тканей и, участвуя в окислительно-восстановительных реакциях, может оказывать канцерогенный и генотоксический эффект [392–396]. Наиболее важной функцией хрома является регуляция сахара в крови («фактор глюкозной толерантности»). Под воздействием Cr у гормона инсулина формируется стереоформа, необходимая для переноса глюкозы в клетки тканей. Недостаток Cr может вести к нарушениям обмена липидов и жиров, угнетению роста, уменьшению веса, нарушению координации движений и т. д.

Изучению взаимодействия следовых элементов с сине-зеленой микродорослью *S. platensis* с применением метода ЭНАА посвящены совместные исследования сектора НАА ЛНФ ОИЯИ и грузинских биофизиков из Института

физики им. Э. Л. Андроникашвили АН Грузии (Тбилиси), которые обобщены в работах [397, 398]. Целью исследований является обоснование возможности создания новых фармацевтических препаратов и пищевых добавок на основе биомассы спирулины, в которых в биоактивной форме присутствуют жизненно необходимые элементы (Se, I, Cr и др.). Широкий спектр полезных веществ в биомассе *S. platensis* в сочетании с заданными элементами в необходимых дозах должен обеспечить больший эффект при профилактике и лечении различных заболеваний.

Биохимические эксперименты проводились в Институте физики АН Грузии. Для культивации клеток *S. platensis* использовали стандартную водно-солевую питательную среду Заруха, в которую целенаправленно в определенных концентрациях добавляли соответствующие химические соединения, содержащие заданный элемент (Se, I, Cr). Условия культивации и подробное описание методики экспериментов даны в [399–404]. Элементный состав таблетированных образцов биомассы *S. platensis* исследовался методом ЭНАА на реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ.

Ниже перечислены основные результаты этих исследований.

Фоновый уровень концентраций макро-, микро- и следовых элементов в биомассе *S. platensis*, определенный методом ЭНАА, показан на рис. 15.

Определены концентрации 31 элемента в пределах семи порядков. Установлено, что концентрации таких токсичных элементов, как Hg, As, Cr, Cd, в биомассе спирулины не превосходят значений, допустимых для организма человека (<http://www.spirulina.com/SPBNutrition.html>).

На рис. 16 показана закономерность, характеризующая аккумуляцию селена клетками *S. platensis*, — зависимость концентрации Se в биомассе спи-

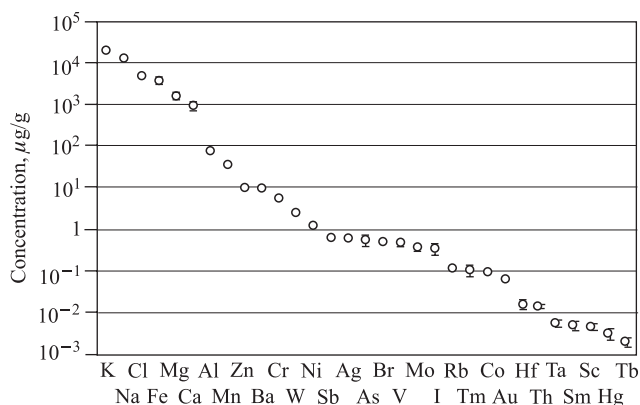


Рис. 15. Фоновые концентрации макро-, микро- и следовых элементов в биомассе *Spirulina platensis* [399]

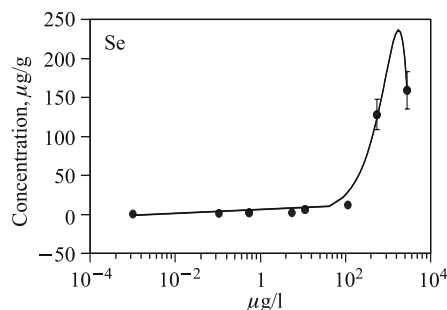


Рис. 16. Зависимость концентрации Se в биомассе *S. platensis* от его содержания в питательной среде [399]

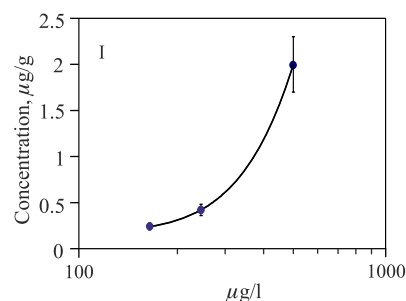


Рис. 17. Зависимость концентрации йода в биомассе *S. platensis* от его содержания в питательной среде [399]

рулины от его концентрации в питательной среде. Из этой зависимости можно определить, какова должна быть концентрация Se в питательной среде для получения необходимой дозы в препарате Se-спирулина.

Зависимость концентрации йода в биомассе *S. platensis* от его концентрации в питательной среде дана на рис. 17. Кривая является основой для определения необходимых доз в йодированной биомассе спирулины.

Результаты, полученные методом ЭНАА для двух валентных состояний хрома — Cr(III) и Cr(VI), — показаны на рис. 18.

Как видно из полученных кривых, спирулина, в противоположность другим живым организмам, преимущественно поглощает из питательной среды жизненно необходимый Cr(III) и в гораздо меньшей степени (примерно на два порядка) токсичный Cr(VI). Причем увеличение концентрации хрома в питательной среде не ведет к выходу кривой на насыщение, что облегчает определение необходимых доз с удовлетворительной точностью 30–100 мкг/г — для пищевых добавок и 200–250 мкг/г — для лечебно-профилактических целей [402, 403].

Во всех экспериментах проводился одновременный микроскопический контроль морфологического состояния клеток спирулины, а также определялся белковый состав биомассы методом полиакриламидного гель-электрофореза. Исследования показали, что в выбранных условиях культивации спирулины с нагрузкой питательной среды Se, I, Cr качество и белковый состав биомассы не меняются. Таким образом, показана возможность создания фармацевтических препаратов при сохранении качества биомассы *S. platensis* и определены основные закономерности аккумуляции необходимых следовых элементов клетками.

В результате выполненных исследований получены два патента Российской Федерации на способы получения селенсодержащих и хромсодержа-

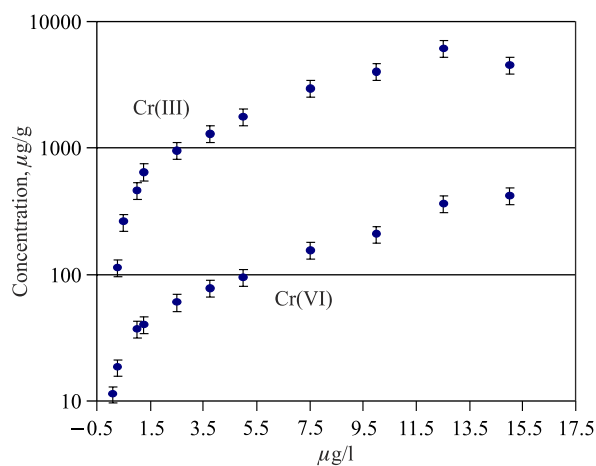


Рис. 18. Зависимость концентрации хрома в биомассе *Spirulina platensis* от различного содержания Cr(III) и Cr(VI) в питательной среде [403]

щих препаратов на основе биомассы сине-зеленой микроводоросли *S. platensis* [405, 406].

Методом ЭНАА исследовались также особенности взаимодействия *S. platensis* с таким токсичным металлом, как ртуть. Установлена зависимость степени аккумуляции и адсорбции ртути от времени (рис. 19, 20). Показано, что при концентрациях Hg в растворе порядка 100–500 мкг/л живая биомасса спирулины способна извлекать ртуть в процессе культивации, причем во вре-

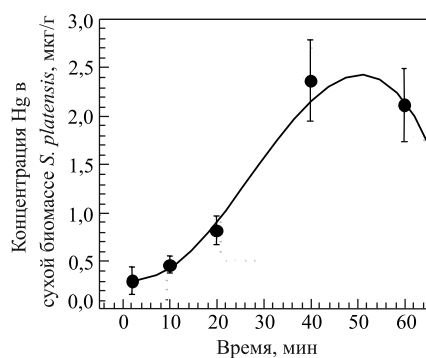


Рис. 19. Адсорбция Hg(II) клетками *Spirulina platensis* [407]

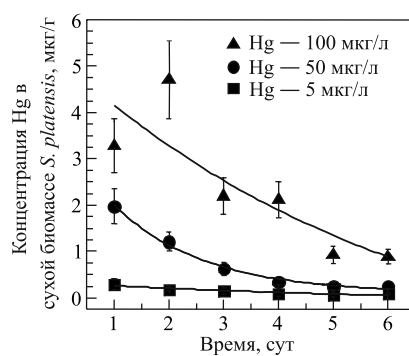


Рис. 20. Аккумуляция Hg из питательной среды биомассой *Spirulina platensis* при различных нагрузках [407]

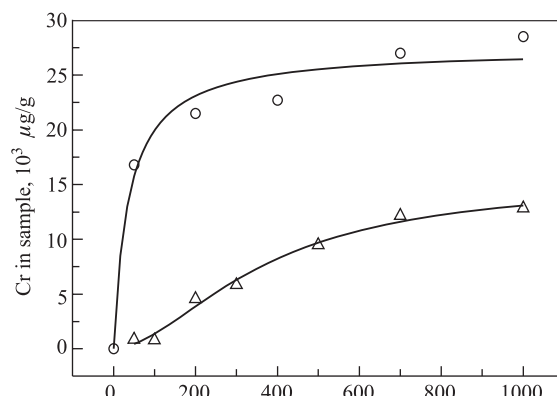


Рис. 21. Аккумуляция Cr бактериями *A. globiformis* 151B в присутствии в питательной среде 500 мкг/л Hg(II) (\circ) и без Hg(II) (Δ) [412]

менном интервале порядка минут преобладает процесс адсорбции, а затем идет процесс аккумуляции [407, 408].

Таким образом, биомасса *Spirulina platensis* может быть использована в качестве сорбента тяжелых металлов.

Кроме водоросли *Spirulina platensis* исследовались другие простейшие организмы — бактерии вида *Arthrobacter oxydans*, выделенные из базальтовых пород и обладающие способностью восстанавливать токсичную форму хрома Cr(VI) до нетоксичной формы Cr(III). Было показано, что эти бактерии могут быть с успехом использованы для детоксификации или иммобилизации токсичных веществ [409–411].

В сотрудничестве с группой НАА из Университета в Дельфте, Нидерланды, исследована аккумуляция хрома бактериями вида *Arthrobacter globiformis* 151B в присутствии ртути (рис. 21) [412].

7.8. НАА в биотехнологии извлечения металлов из бедных руд, горных пород и отходов производства. НАА был использован также при разработке метода бактериального выщелачивания ряда металлов из бедных руд, отходов производства и горных пород. Как известно, микроорганизмы принимают активное участие в геохимических процессах образования минералов, минеральном диагенезе и седиментации как прямым путем ферментного воздействия, так и косвенным, посредством химических взаимодействий продуктов их метаболизма с минералами. Они действуют как агенты, способствующие концентрированию, разложению или фракционированию минеральных веществ в циклических природных процессах образования и разрушения горных пород. Основными механизмами бактериального выделения металлов являются: биоокисление, биовосстановление, ацидолиз, биоаккумуляция, биосорбция и

комплексобразование. Каждому из этих процессов соответствует своя группа микроорганизмов, способных к определенному типу взаимодействия с теми или иными видами минералов.

В качестве источника микроорганизмов использовалась природная органическая масса растительного происхождения — торф с микробиологическим составом, включающим множество различных аэробных и анаэробных форм. Торфяная суспензия с энергетическим материалом для микроорганизмов и различными добавками, стимулирующими их развитие, выдерживалась в анаэробных условиях при температуре 25–28 °С в течение 15–20 сут. Таким путем достигалась технически простая и экономичная активация микроорганизмов, способных к метаболизму при дефиците кислорода. Раствор, полученный после фильтрации выдержанной суспензии, использовался в экспериментах по выщелачиванию [413, 414]. Бактериальное сообщество торфяной суспензии состояло из силикатных амонифицирующих марганец-восстанавливающих спорообразующих и масляно-кислых бактерий, а также плесневых грибов. В процессах выщелачивания в основном изучалось поведение редких, редкоземельных и радиоактивных металлов, однако для выяснения природы и особенностей микробиологических процессов определялись концентрации и таких распространенных металлов, как Mn, Cu, Fe, K, Na и многих других.

Элементный состав образцов исследовался с помощью ЭНАА. Исследования показали, что торфяная суспензия, используемая в качестве культурного раствора, содержит целый ряд активных микроорганизмов, способных взаимодействовать с металлами. Установлены тенденции к выносу и обогащению ряда редких, ценных и радиоактивных металлов в изученных породах, рудах и отходах производства, что свидетельствует о перспективности предлагаемой методики бактериального выщелачивания для определенных разновидностей бактерий в зависимости от поставленной цели (очистка отходов, экстракция дефицитных металлов, обогащение по определенному элементу и т. д.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор работ, посвященных использованию нейтронного активационного анализа в науках о жизни, показал возможности метода в практических задачах, которые в ряде случаев не могут быть решены другими аналитическими методами. Ввод в эксплуатацию модернизированного реактора ИБР-2М с улучшенными параметрами для проведения ИНАА, а также совершенствование экспериментальной базы создают условия проведения массовых анализов образцов при реализации международных проектов сектора на новом уровне. Аккредитация аналитической лаборатории сектора НАА ЛНФ в соответствии

со стандартами ISO позволит ей войти в число лучших лабораторий мира, использующих ядерно-физические методы анализа.

Благодарности. Автор благодарит всех сотрудников сектора НАА ЛНФ ОИЯИ за вклад в экспериментальные работы на реакторе ИБР-2, отмечает поддержку МАГАТЭ через проекты координационных программ (контракты № 9480/RBF, 9939/RBF; 11927/RBF; 11528/RBF; 13249/RBF) и проекты технической кооперации с МАГАТЭ «Investigation of Health Effects on Children from the consumption of foods grown in industrially contaminated areas» (2003–2005) и «International harmonization of Quality Assurance & Quality Control systems according to ISO standards in nuclear analytical laboratories of the Russian Federation» (2007–2009), Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 07-05-91681 РА_а с Румынией и проект № 08-05-90214 Mong_а с Монголией), Черноморский фонд развития (контракт № BSEC/PDF/0018/11.2008), а также благодарит профессора Э.Стейннеса (Норвегия) за полезные консультации и сотрудничество.

Автор особо благодарит Е.И.Киркесали за постоянные обсуждения и неоценимую помощь при подготовке рукописи обзора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вернадский В.И. Биогеохимические очерки 1922–1932 гг. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 320 с.
2. Моисеев Н.Н., Александрова В.В., Тарко А.М. Человек и биосфера. Опыт системного анализа и эксперименты с моделями. М.: Наука; Гл. ред. физ.-мат. лит., 1985. 272 с.
3. Кист А.А. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. Ташкент: ФАН, 1987. 236 с.
4. Вернадский В.И. Избр. соч.: В 5 т. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. V: Биосфера. 422 с.; <http://vernadsky.lib.ru/>
5. IAEA. NAHRES-75. Technical Report. Vienna: IAEA, 2003. P. 1–173.
6. Heavy Metals in the Environment. IX / Eds.: R.J. Allan, J.O. Nriagu. Edinburgh, 1993. V. 1. 457 p.; V. 2. 585 p.
7. Iyengar G. V., Subramanian K. S. // Environmental Biomonitoring: Exposure Assessment and Specimen Banking. ACS Symp. Ser. 654. 1997. P. 1–18.
8. Markert B., Oehlmann J., Roth M. // Ibid. P. 19–29.
9. Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 1999. Кн. 1. 250 с.
10. Dzybczynski R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1980. V. 60. P. 45–52.
11. Gorbunov A. V. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1989. V. 129, No. 2. P. 443–451.
12. Parr R. M., Cortes-Toro E. // Biol. Trace Element Res. 1990. V. 26/27. P. 671–685.
13. Winchester J. W. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 1990. V. 49. P. 351–369.

14. *Ehmann W. D., Vance D. E.* Radiochemistry and Nuclear Methods of Analysis. N. Y.: John Wiley and Sons, 1991. 531 p.
15. *Weizhi T.* // J. Radioanal. Chem. Articles. 1991. V. 151. P. 7–40.
16. *Larsen E. et al.* // J. Trace. Micro. Tech. 1992. V. 10. P. 43–52.
17. *Jervis R. E.* // Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences 1994 / Eds.: J. Kučera, I. Obrusnik, E. Sabbioni. Humana Press, 1994. P. 159–167.
18. *Dams R.* // Ibid. P. 539–548.
19. *Becker D. A., Greenberg R. R., Stone S. F.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1992. V. 160. P. 41–53.
20. *Landsberger S. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1997. V. 217. P. 117–121.
21. *Frontasyeva M. V., Steinnes E.* // Harmonization of Health Related Environmental Measurements Using Nuclear and Isotopic Techniques. Vienna, 1997. P. 301–311.
22. *Gaudry A. et al.* The Necessary Role of Neutron Activation Analysis as a Bulk Multielement Method with Respect to ICP-MS and ICP-OES for Environmental and Earth Sciences Studies. Lab. Pierre Sue. CEA Saclay, 2000.
23. *Roelandts I. J.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 243, No. 1. P. 209–218.
24. *Joron J.-L.* PhD Thesis. The University of Paris VII. 2000.
25. *De Bruin M.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles. 1992. V. 160, No. 1. P. 31–40.
26. *Hamilton E. I.* The Chemical Elements and Man. N. Y.: C. Thomas, 1979. 490 p.
27. *Iyengar G. V.* // Nutr. Res. Suppl. 1985. V. 1, No. 12. P. 5–11.
28. *Iyengar G. V.* Elemental Analysis of Biological Systems. V. 1. CRC Press, Inc., 1989. 256 p.
29. *Mertz W.* // Science. 1981. V. 213. P. 1332–1338.
30. *Underwood E. J.* Trace Elements in Human and Animal Nutrition. Ed. 4. N. Y.–London: Acad. Press, 1997. 402 p.
31. *Iyengar G. V.* Human Health and Trace Elements Research // Sci. Total Environ. 1981. V. 19. P. 105–109.
32. *Cotzias G. C.* // Proc. of the First Annu. Conf. Trace Elements in Environmental Health. 1 / Ed. D. D. Hemphill. Univ. of Missouri, 1967. P. 5–12.
33. *Smith J. C.* // Trace Elements in Human and Animal Nutrition / Ed. W. Mertz. Acad. Press, 1987. P. 2–16.
34. *Mertz W.* Trace Elements in Human and Animal Nutrition. V. 1 and 2. N. Y.: Acad. Press, 1977. 570 p.
35. Principles of Ecotoxicology / Eds.: C. H. Walker et al. London: Teylor & Francis Inc., 1997. 321 p.
36. Spurenelement-Symposium: Arsen / Eds.: M. Anke., H.-J. Schneider, C. Bruckner. Jena: East Germany, 1980.
37. Micronutrient Interactions: Vitamins, Minerals and Harardous Elements / Eds.: O. A. Levander, L. Cheng. N. Y.: Ann. N. Y. Acad. Sci., 1980. 355 p.
38. National Academy of Sciences. Recommended Dietary Allowances. Washington, D. C.: Nat. Acad. of Sci., 1980.
39. *John W.* // Sci. Total Environ. 1983. V. 27. P. 21–29.
40. *Dybczynski R. et al.* // Biol. Trace Element Res. 1990. V. 26/27. P. 335–345.

41. Olmez I., Hayes M. // Biol. Trace Element Res. 1990. V. 26/27. P. 355–361.
42. Bode P. et al. // Ibid. P. 377–383.
43. Kist A. A. // Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences. 1994 / Eds.: J. Kučera, I. Obrušnik, E. Sabbioni. Humana Press, 1994. P. 153–158.
44. Wappelhorst O. et al. // Sci. Total Environ. 2000. V. 249. P. 243–256.
45. Wolterbeek H. Th., Verburg T. G. // Sci. Total Environ. 2004. V. 319. P. 53–64.
46. Weltje L. et al. // Sci. Total Environ. 2002. V. 286. P. 191–214.
47. Weltje L. Bioavailability of Lantanides to Freshwater Organisms. Speciation, Accumulation and Toxicity. Delft Univ., the Netherlands, 2003. 250 p.
48. Hevesy G., Levi H. // Kjl. Danske Videnskab. Selskab. Math-fys. Medd. 1936. V. 14, No. 5. P. 1–34.
49. Hevesy G. V., Levi H. // Kjl. Danske Videnskab. Selskab. Math-fys. Medd. 1938. V. 15, No. 11. P. 1–18.
50. Seaborg G. T., Livingood I. J. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 1784–1795.
51. Steinnes E. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. V. 261, No. 3. P. 701–708.
52. Brown H., Goldberg E. AEC-2296. 1948.
53. Guinn V. P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1992. V. 160. P. 9–19.
54. Jervis R. J. // Ibid. P. 21–30.
55. Lutz G. J. et al. Activation Analysis: A Bibliography. NBS Technical Note 467. Gaithersburg, MD, 1968.
56. Steinnes E. // RON-BEC 100: Proc. of the Intern. Conf. Hundr. Years of X-Ray and Rad., Feb. 21–24, 1996. India, 1996. P. 157–167.
57. Chauvin R., Levegue P. // Intern. J. Appl. Radiation Isotopes. 1956. V. 1. P. 115–122.
58. Filby R. H. // Anal. Chim. Acta. 1964. V. 31. P. 434–402.
59. Sterlinski S. // Anal. Chem. 1970. V. 42. P. 151.
60. Yule H. P. // Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry. Oslo, 1971. P. 145–166.
61. Bassini R. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1997. V. 217, No. 2. P. 283–287.
62. Reis M. F. et al. // Nuclear Analytical Methods in Life Sciences. 1994 / Eds.: J. Kučera, I. Obrušnik, E. Sabbioni. Humana Press, 1994. P. 585–596.
63. Chatt A., Holzbecher J. // Trans. Am. Nucl. Soc. 1990. V. 62. P. 220–222.
64. Brunfelt A. O., Roelandts I. // Talanta. 1974. V. 21. P. 513–521.
65. Brunfelt A. O., Roelandts I., Steinnes E. // J. Radioanal. Chem. 1977. V. 38. P. 451–459.
66. Steinnes E. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 243. P. 235–239.
67. Brunfelt A. O., Steinnes E. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1973. V. 13. P. 11–21.
68. Steinnes E. // Anal. Chim. Acta. 1974. V. 68. P. 25–31.
69. Steinnes E. // Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry. Oslo, 1971. P. 113–128.
70. Bode P., De Coeij J. J. M. Activation Analysis // Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation. 1998. P. 68–84.
71. Landsberger S. // Elemental Analysis of Airborne Particles. V. 1. Oak Ridge, USA, 1999.

72. *Erdtmann G., Petri H.* Nuclear Activation Analysis: Fundamentals and Techniques // Treatise on Analytical Chemistry. Part 1. V. 14. Radioisotopic Methods of Analysis. Part. 1. V. 14, Sec. K. N. Y., 1986.
73. *Tolgyessy J., Klehr E. H.* Nuclear Environmental Chemical Analysis. N. Y.: John Wiley, 1987.
74. *Parry S. J.* Activation Spectrometry in Chemical Analysis // Chemical Analysis: A Series. V. 119. N. Y., 1990.
75. *Alfassi Z. B.* Activation Analysis. V. 1 and 2. Boca Raton, Florida: CRS Press, 1989; Chemical Analysis by Nuclear Methods. N. Y.: John Wiley, 1994.
76. Analysis by Nuclear Reaction and Activation. A Current Bibliography // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1997. V. 223, No. 1–2. P. 251–261.
77. *Lansberger S., Larson S., Wu D.* // *Anal. Chem.* 1993. V. 65. P. 1506–1512.
78. *Taylor T. I., Anderson R. H., Havens W. W.* // *Science.* 1951. V. 114. P. 341–356.
79. *Brune D., Jirlow K.* // *Nukleonik.* 1964. V. 6. P. 242–251.
80. *Brune D.* // *Anal. Chim. Acta.* 1969. V. 46. P. 17–21.
81. *Steinness E.* // *Ibid.* V. 47. P. 23–27.
82. *Brunfelt A. O., Steinnes E.* // *Ibid.* V. 48. P. 13–24.
83. *Steinness E., Brune D.* // *Talanta.* 1969. V. 16. P. 1326–1329.
84. *Steinness E.* // *Anal. Chim. Acta.* 1971. V. 57. P. 249–255.
85. *Brunfelt A. O., Steinnes E.* // *Talanta.* 1971. V. 18. P. 1197–1208.
86. *Steinness E.* Some Neutron Activation Methods for the Determination of Minor and Trace Elements in Rocks. Kjeller, Norway, 1972.
87. *Rowe J. J., Steinnes E.* // *Talanta.* 1977. V. 24. P. 433–439.
88. *Мухин К. Н.* Экспериментальная ядерная физика. М.: Энергоатомиздат, 1984.
89. *Дамбург Н. А., Пелекис Л. Л.* // *Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ.-мат. наук.* 1971. Т. 2. С. 3–9.
90. *Rossitto F., Terrani M., Terrani S.* // *Nucl. Instr. Meth.* 1972. V. 103. P. 77–83.
91. *Gladney E. S., Perrin D. R.* // *Anal. Chem.* 1979. V. 51, No. 12. P. 2015–2018.
92. *Ehmann W. D., Brückner J., Kown D. M.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1980. V. 57, No. 2. P. 491–502.
93. *Sato T., Kato T.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1982. V. 68, No. 1–2. P. 175–180.
94. *Parry S. J.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles.* 1984. V. 81, No. 1. P. 143–151.
95. *Tokay R. K., Skalberg M., Skrnemark S.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.* 1985. V. 96, No. 3. P. 265–272.
96. *Davies J. A., Hart P. A., Jefferies A. C.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles.* 1986. V. 98, No. 2. P. 275–287.
97. *Alian A., Sansoni B.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles.* 1985. V. 89, No. 1. P. 191–275.
98. *Stuart D. C., Ryan D. E.* // *Can. J. Chem.* 1981. V. 59. P. 1470–1475.
99. *Williamson T. G. et al.* // *Proc. of the 7th Intern. Conf. on Modern Trends in Activation Analysis, Copenhagen, June 23–27, 1986.* V. 2. P. 1291–1296.
100. *Chisela F., Gawlik D., Brätter P.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles.* 1987. V. 112, No. 2. P. 293–308.

101. *Рустамбеков А. В., Багдавадзе Н. В.* Материал для поглощения резонансных нейтронов. Авт. свид. № 795275 (СССР).
102. *Westcott C. H.* AECL-1101. 1960.
103. *Masklin R. L., Pomerance H. S.* // Proc. of the Intern. Conf. on Peaceful Use At. Energy. Geneva, 1995; V. 5. N. Y., 1956. 96 p.
104. *Parry S. J.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1980. V. 59. P. 423–427.
105. *Bem H., Ryan D. E.* // Anal. Chim. Acta. 1981. V. 63, No. 2. P. 405–414.
106. *Op De Beeck J.* // J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles. 1985. V. 89, No. 1. P. 169–190.
107. *Schumann P., Albert D.* // Kernenergie. 1965. V. 2. P. 88–95.
108. *Ryves T. B., Paul E. B.* // J. Nucl. Energy. 1968. V. 22. P. 759–775.
109. *Ryves T. B.* // Metrologia. 1969. V. 5. P. 119–124.
110. *Montoya R. E. H. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1999. V. 240, No. 2. P. 475–479.
111. *De Corte F. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1981. V. 62. P. 209–255.
112. *De Corte F. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1982. V. 72. P. 275–315.
113. *Osae E. K. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1998. V. 238, No. 1–2. P. 105–109.
114. *Steinnes E., Rowe J.* // Anal. Chim. Acta. 1976. V. 87. P. 451–462.
115. *Simonits A. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles. 1984. V. 81, No. 2. P. 397–415.
116. *Sandberg J. V., Lund P. D.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1983. V. 76, No. 1. P. 151–170.
117. *Bereznai T., MacMahon T. D.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1978. V. 45. P. 423–434.
118. *Cohen I. M.* // Radiochem. Radioanal., Lett. 1973. V. 15, No. 6. P. 379–385.
119. *Al-Shahristani H., Abbass K.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1975. V. 27. P. 105–113.
120. *Alfassi Z. B., Lavi N.* // Radiochem. Radioanal., Lett. 1982. V. 53, No. 3. P. 173–182.
121. *Gladney E. S., Sedlacek W. A., Berg W. W.* // J. Radioanal. Chem. 1983. V. 78, No. 1. P. 213–225.
122. *Johansen O., Steinnes E.* // Talanta. 1966. V. 13. P. 1177–1181.
123. *Brunfelt A. O., Johansen O., Steinnes E.* // Anal. Chim. Acta. 1967. V. 37. P. 172–178.
124. *Johansen O., Steinnes E.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1967. V. 31. P. 1107–1109.
125. *Johansen O., Steinnes E.* // Anal. Chem. Acta. 1968. V. 40. P. 201–205.
126. *Michelsen O. V., Steinnes E.* // Talanta. 1968. V. 15. P. 574–578.
127. *Michelsen O. V., Steinnes E.* // Talanta. 1969. V. 16. P. 1436–1439.
128. *Johansen O., Steinnes E.* // Analyst. 1969. V. 94. P. 976–978.
129. *Johansen O., Steinnes E.* // Talanta. 1970. V. 17. P. 407–414.
130. *Steinnes E.* // Anal. Chim. Acta. 1971. V. 57. P. 451–456.
131. *Steinnes E.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1972. V. 10. P. 65–73.
132. *Steinnes E.* // Analyst. 1972. V. 97. P. 241–244.
133. *Mantel M., Gilat J., Amiel S.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1969. V. 2. P. 395–407.
134. *Das H. A., van Raaphorst J. G., Umans H. J. L. M.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1970. V. 4. P. 21–33.
135. *Simonits A. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1984. V. 81, No. 2. P. 369–395.
136. *Lavi N., Alfassi Z. B.* // Analyst. 1984. V. 109. P. 361–363.

137. *Stella R., Genova N., Di Casa M.* // Radiochem. Radioanal., Lett. 1977. V. 30. P. 65–85.
138. *Behne D., Diel F.* Nuclear Activation Techniques in Life Sciences. IAEA-SM-157. Vienna: IAEA, 1972. 41 p.
139. *Behne D., Jurgensen H.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1978. V. 42. P. 447–453.
140. *Leonhardt W.* // Kernenergie. 1961. V. 4. P. 395–406.
141. *Sklaenits M., Comar D.* Nuclear Activation Techniques in Life Sciences. Vienna: IAEA, 1963. 445 p.
142. *Spyrou N.M. et al.* // Symp. on Nuclear Techniques in Comparative Studies of Food and Environmental Contamination. IAEA-SM-175. Vienna: IAEA, 1973. 20 p.
143. *Comar D., Le Poec C.* Modern Trends in Activation Analysis. Texas A and M Univ.: College Station, 1965. 351 p.
144. *Malvano R., Berrigoli G., Scarlattini M.* // Anal. Chim. Acta. 1972. V. 61. P. 201–213.
145. *Rook H.L.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1977. V. 39. P. 351–362.
146. *Gvardjancic L., Kosta L., Dermely M.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1980. V. 58. P. 359–369.
147. *Comar D.* L'Analyse par Radioactivation et les Applications aux Sciences Biologiques. Paris: Press Univ., 1964. 307 p.
148. *Malvano R., Grosso P.* // J. Nucl. Biol. Med. 1968. V. 12. P. 86–97.
149. *Brune D., Wester P.O.* // Anal. Chim. Acta. 1970. V. 52. P. 372–373.
150. *Papaport M.S., Mantel M., Nothman R.* // Anal. Chem. 1979. V. 51. P. 1356–1365.
151. *Barrette M. et al.* // Nucl. Instr. Meth. 1976. V. 134. P. 189–196.
152. *Yoshida S., Muramatsu Y.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1995. V. 195. P. 297–303.
153. *Fajgelj A. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett. 1988. V. 28. P. 93–102.
154. *Williams D.R., Hislop J.S.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1977. V. 39. P. 359–373.
155. *Chattopadhyay A., Ellis K.M., Nimalasiri Desilva K.* Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences. 1978. IAEA-SM-227/113. Vienna: IAEA, 1979. 667 p.
156. *Bagdavdze N.V., Mosulishvili L.M.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1975. V. 24. P. 65–79.
157. *Fardy J.J., McOrist G.D.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1984. V. 84, No. 4. P. 239–246.
158. *Borg D.C. et al.* // Intern. J. Appl. Rad. Isotopes. 1961. V. 11. P. 10–29.
159. *Duce R.A., Winchester J.W., Van Nahl T.W.* // J. Geophys. Res. 1965. V. 70. P. 1775–1799.
160. *Duce R.A., Zoller W.H., Moyers J.L.* // J. Geophys. Res. 1973. V. 78. P. 7802–7811.
161. *Kritz M.A., Rancher J.* // J. Geophys. Res. 1980. V. 85. P. 1633–1639.
162. *Moyers J.L., Duce R.A.* // J. Geophys. Res. 1972. V. 77. P. 5229–5238.
163. *Rahn K.A., Borys R.D., Duce R.A.* // Science. 1976. V. 192. P. 549–550.
164. *Rancher J., Kritz M.A.* // J. Geophys. Res. 1980. V. 85. P. 5581–5587.
165. *Kučera J.* // Radiochem. Radioanal., Lett. 1979. V. 38, No. 4. P. 229–246.
166. *Bowen H.J.M.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1974. V. 19. P. 215–226.
167. *Chattopadhyay A., Jervis R.E.* // Anal. Chem. 1974. V. 46. P. 1630–1639.
168. *Ondov J.M. et al.* // Anal. Chem. 1975. V. 47. P. 1102–1109.

169. *Nadkarni K. A.* // *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1975. V. 21. P. 161–172.
170. *Klein D. H. et al.* // *Environ. Sci. Technol.* 1975. V. 9. P. 973–979.
171. *Ruch R. R. et al.* // *Trans. Am. Nucl. Soc.* 1975. V. 21. P. 107.
172. *Millard H. T., Swanson V. E.* // *Trans. Am. Nucl. Soc.* 1975. V. 21. P. 108.
173. *Parry S. J.* // *J. Radioanal. Chem.* 1982. V. 72. P. 195–207.
174. *Randa Z.* // *Radiochem. Radioanal., Lett.* 1976. V. 24, No. 3. P. 157–165.
175. *Nakahara H. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1982. V. 72. P. 377–385.
176. *Parry S. J.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2001. V. 248. P. 143–147.
177. *Meyer H. G.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1971. V. 7. P. 67–79.
178. *Hanna A. G., Al-Shahristani H.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1977. V. 37. P. 581–589.
179. *Zoller W. H., Gordon G. E.* // *Anal. Chem.* 1970. V. 42. P. 257–268.
180. *Dams R. et al.* // *Ibid.* P. 861–880.
181. *Block C., Dams R.* // *Anal. Chim. Acta.* 1973. V. 68. P. 11–24.
182. *Rahn K. A., Lowenthal D. H.* // *Science.* 1984. V. 223. P. 132–139.
183. *Steinnes E.* // *Proc. of the Symp. «Aspects of Nuclear Science», Oct. 24–25, 1985. Oslo, 1985.* P. 109–120.
184. *Кист А. А., Лобанов Е. М.* Активационный анализ биологических объектов. Ташкент, 1967. С. 130–159.
185. *Назаров В. М. и др.* Каналы облучения и пневмотранспортная установка на ИБР-2 // *Краткие сообщ. ОИЯИ.* 1985. № 6. С. 12.
186. *Назаров В. М., Фронтасьева М. В.* // *Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды: Тр. II Всесоюз. совещ. Л., 1985.* С. 156–161.
187. *Nazarov V. M. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles.* 1993. V. 167, No. 1. P. 11–21.
188. *Peresedov V. F., Rogov A. D.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1996. V. 214, No. 4. P. 277–283.
189. *Фронтасьева М. В., Павлов С. С.* // *Проблемы современной физики / Под ред. А. Н. Сисакяна и В. И. Трубецкова. Дубна, 1999.* С. 152–158.
190. *Ostrovnaya T. M. et al.* // *Activation Analysis in Environment Protection. Dubna, 1993.* P. 319–326.
191. *Богатский А. В. и др.* // *Биол. мембраны.* 1984. Т. 1, № 7. С. 677–683.
192. *Burkovskaya T. E. et al.* // *Physiologist.* 1992. V. 35, No. 1. P. 235–236.
193. *Голованов М. В. и др.* // *Мед. радиология.* 1983. № 1. С. 51–55.
194. *Cooper R. D., Brownell G. L.* // *Nucl. Instr. Meth.* 1967. V. 51. P. 72–76.
195. *Landsberger S., Peshev S.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1996. V. 202. P. 201–224.
196. *Bielgaski S. R., Landsberger S.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1995. V. 192. P. 195–204.
197. *Landsberger S. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006. V. 269. P. 697–702.
198. *Moens L. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1984. V. 82. P. 385–399.
199. *Steinnes E.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2008. V. 278, No. 2. P. 313–317.
200. *Table of Isotopes. 7th Ed. / Eds.: C. M. Lederer and V. S. Shirley. N. Y.: Wiley & Sons, 1978.*
201. *Bacci M. A. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2007. V. 271. P. 345–351.

202. *Тустановский В. Т.* Оценка точности и чувствительности активационного анализа. М.: Атомиздат, 1976. 192 с.
203. *Blaauw M.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1995. V. 191. P. 387–401.
204. *De Corte F. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1987. V. 113. P. 145–161.
205. *De Corte F. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1993. V. 169. P. 125.
206. *De Corte F.* The k_0 -standardization Method. Gent: Rijksuniversitet Gent, 1987. 464 p.
207. *Heydorn K., Damsgaard E.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1994. V. 179. P. 87–91.
208. *De Corte F., De Wispelaere A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. V. 259, No. 3. P. 401–408.
209. *Kučera J., Bode P., Stepanek V.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 245, No. 1. P. 115–122.
210. *Kučera J.* // Presentation at IAEA TC Workshop in Dubna, Nov. 14–16, 2005.
211. *Bickel M.* Data Variation, Errors and Uncertainties. Eur. Commission, JRC, IRMM. 2000. 19 p.
212. *Zaghloul R. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1987. V. 109, No. 2. P. 295–307.
213. *Alian A., Sansoni B.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1980. V. 59, No. 2. P. 511–543.
214. *Prouza Z., Rakovič M.* // Isotopenpaxis, 3. Jahrgand: Helf. 1967. V. 10. P. 389–394.
215. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. 1993. 96 p.
216. *Girardi F., Guzzi G., Pauly J.* // Anal. Chem. 1965. V. 37, No. 9. P. 1085–1098.
217. *Fukai R., Meike W. W.* // Nature. 1959. V. 184. P. 815–825.
218. *Monnier D., Haerdi W., Vogel J.* // Helv. Chim. Acta. 1961. V. 44. P. 897–903.
219. *Kim J. I., Born J. J.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1973. V. 13. P. 427–442.
220. *Alian A., Born H. J., Kim J. I.* // Ibid. V. 15. P. 535–546.
221. *Massart D. L., Hoste J.* // Anal. Chim. Acta. 1968. V. 43. P. 21–28.
222. *Hoede H., Das H. A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1981. V. 62, No. 1–2. P. 171–186.
223. *Landsberger S.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1994. V. 179. P. 67–79.
224. *Baedecker P. A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1977. V. 39. P. 239–254.
225. *Byrne A. R., Kučera J.* // Harmonization of Health Related Environmental Measurements Using Nuclear and Isotopic Techniques: Proc. of the Symp., Hyderabad, India, Nov. 4–7, 1996. P. 223–238.
226. *Kučera J., Randa Z., Soukal L.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001. V. 249, No. 1. P. 61–65.
227. *Byrne A. R.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1993. V. 345. P. 144–151.
228. *Bode P.* // Harmonization of Health Related Environmental Measurements Using Nuclear and Isotopic Techniques: Proc. of the Symp., Hyderabad, India, Nov. 4–7, 1996. P. 49–62.
229. NBS Standard Reference Materials Catalog 1984–1985. NBS Special Publication 260 / Ed. C. H. Hudson. Washington, DC: US Government Printing Office, 1984.
230. NIST Standard Reference Material Catalog 1992–1993. NIST Special Publication 260 / Ed. N. M. Trahey. Washington, DC: US Government Printing Office, 1992.
231. National Institute of Standard and Technology, Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1515. Apple Leaves. Gaithersburg, MD, 1993.

232. National Institute of Standard and Technology, Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1547. Peach Leaves. Gaithersburg, MD, 1993.
233. International Atomic Energy Agency. AQCS Programme 1992/1993. Vienna: IAEA, 1992.
234. Survey of Reference Materials. Intern. Atomic Energy Agency. Vienna. IAEA-TEC-DOC-854. 1995. V. 1; IAEA-TEC-DOC-880. 1996. V. 2.
235. Cortes Toro E., Parr R. M., Clements S. A. Biological and Environmental Reference Materials for Trace Elements, Nuclides and Organic Microcontaminants — A Survey. IAEA/RL/128 (Rev. 1). Vienna: IAEA, 1990.
236. Kučera J. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. V. 259, No. 3. P. 505–509.
237. Byrne A. R. // Analyst. 1992. V. 117. P. 251–258.
238. Parr R. M., Zeisler R. // Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences (1994). Humana Press, 1994. P. 651–661.
239. Yoshinaga J., Morita M., Okamoto K. // Fresenius' J. Anal. Chem. 1997. V. 357, No. 3. P. 279–283.
240. Nazarov V. M. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles. 1993. V. 168, No. 1. P. 163–168.
241. Mosulishvili L. M. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles. 1984. V. 83, No. 1. P. 13–19.
242. Becker D. A., Mackey E. LA NIST, MD 20899-8395. 2004.
243. Greenberg R. R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2008. V. 278, No. 2. P. 231–240.
244. Report of the 4th Meeting (February 1998) of the Comité consultatif pour la quantité de matière (CCQM), BIPM. Sévres, France, 1999. P. 71.
245. Quinn T. J. // Metrologia. 1999. V. 36. P. 65–71.
246. Koster-Ammerlaan M. J. J., Bode P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. V. 280, No. 3. P. 445–449.
247. Bode P., Greenberg R. R., De Nadai Fernandes E. A. // Neutron Activation Analysis: A Primary (Ratio) Method to Determine SI-Traceable Values of Element Content in Complex Samples. CHIMIA. 2009. V. 63, No. 10. P. 1–3.
248. Bode P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 245, No. 1. P. 127–132.
249. Baumbach G. Air Quality Control // Environmental Engineering Series / Eds.: U. Förstner, R. J. Murphy, W. H. Rulkens. Berlin; Heidelberg, 1996.
250. Markert B., Friese K. Trace Elements: Their Distribution and Effects in the Environment. Elsevier Sci., 2000. 596 p.
251. Sampling and Analytical Methodologies for Instrumental Neutron Activation Analysis of Airborne Particulate Matter. Training Course Ser. No. 4. Vienna: IAEA, 1992.
252. Кудряшов В. И. и др. // Тр. VII Всесоюз. симп. «Актуальные вопросы теории и практики получения и применения материалов ФП». Л., 1987.
253. Кудряшов В. И. и др. Использование рентгеновских и ядерно-физических методов для сравнительного анализа экологических проб. Препринт ОИЯИ Р14-88-350. Дубна, 1988. 12 с.
254. Кудряшов В. И., Гундорина С. Ф., Фронтьева М. В. Химический состав фильтров, используемых для отбора проб атмосферного воздуха. Препринт ОИЯИ Р18-91-443. Дубна, 1991. 12 с.

255. *Peresedov V. F.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1997. V. 224, No. 1–2. P. 21–25.
256. *Pushkin S. G., Mikhailov V. A.* Comparative Neutron Activation Analysis: Study of Atmospheric Aerosols. Novosibirsk, 1989.
257. *Maenhaut W., Zoller W. H.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1977. V. 37. P. 637–645.
258. *Переседов В. Ф. и др.* Использование нейтронного активационного анализа на реакторе ИБР-2 для решения задач атмосферного мониторинга // Краткие сообщ. ОИЯИ. 1999. № 3 [95]. P. 43–54.
259. *Frontasyeva M. V., Ramadan A. B., Galinskaya T. E.* Weekly Cycles of Element Pollutants in Air of the Greater Cairo Area (Egypt) Studied by Neutron Activation Analysis // Proc. of the Intern. Aerosol Conf., Moscow, June 26–30, 2000. P. 136–142.
260. *Cerveny R. S., Balling R. C., Jr.* // Nature. 1998. V. 394, No. 6. P. 561–563.
261. *Graedel T. E., Farrow L. A., Weber T. A.* // Environ. Sci. Technol. 1977. V. 11. P. 690–694.
262. *Meresova J. et al.* // Atmospheric Environment. 2008. V. 42. P. 8079–8085.
263. *Rahn K. A.* Sources of Trace Elements in Aerosols – An Approach to Clean Air. Ph. D. Thesis. Ann Arbor: Univ. of Michigan, 1971.
264. *Čurlík J., Šefčík P.* Geochemical Atlas of the Slovak Republic. Soil. Ministry of Environment of Slovak Republic, 1999.
265. *Rahn K. A.* The Chemical Composition of the Atmospheric Aerosols. Technical Report. Graduate School of Oceanography, Univ. of Rhode Island, 1976.
266. *Wolterbeek H. Th., Freitas M. C.* // Sci. Total Environ. 1999. V. 232, No. 1–2. P. 105–115.
267. *Markert B. et al.* // Intern. J. Environment and Pollution. 2008. V. 32, No. 4. P. 486–498.
268. *Wiedeker P.* Control of Hazardous Air Pollutants in OECD Countries // Proc. of the Intern. Conf. on Managing Hazardous Air Pollutants: State of the Art. Washington D. C., 1991.
269. *Nylander W.* // Les Lichens du Jardin du Luxembourg. Bulletin de la Société Botanique de France. 1886. V. 13. P. 364–372.
270. *Van Breemen N.* Deterioration of Forestland as a Result of Atmospheric Deposition in Europe: A Review // Sustained Productivity of Forest Soils: Proc. of the 7th North Amer. Forest Soils Conf. / Eds.: Gessel S. P. et al. Vancouver, 1990. P. 40–48.
271. *Hawksworth D. L.* // Intern. J. Env. Studies. 1971. V. 1. P. 281–296.
272. *Barkman J. J.* Phytosociology and Ecology of Cryptogamic Epiphytes. Assen, NL: Van Gorcum Publ., 1958.
273. *De Wit A.* // Bibliotheca Lichenologica. Vaduz, 1976. P. 5115.
274. *Sloof J. E.* Environmental Lichenology: Biomonitoring Trace-element Air Pollution. Delft Univ. of Technology, Netherlands, 1993.
275. *Jansen E., Van Dobben H.* // Ambio. 1987. V. 16. P. 211–213.
276. *Plants and the Chemical Elements* / Ed. M. Fagaro. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994.
277. *Markert B.* Instrumental Analysis of Plants // Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment / Ed. B. Markert. N. Y., 1993. P. 65–104.

278. *Adriano D. C.* Trace Elements in the Terrestrial Environment. N. Y.: Springer Verlag, 1986.
279. *Bowen H. J. M.* Environmental Chemistry of the Elements. London: Acad. Press, 1979.
280. *Lepp N. W.* Effect of Heavy Metal Pollution on Plants. V. 1: Effect of Trace Metals on Plant Function; V. 2: Metals in the Environment. London: Appl. Sci. Publ., 1981.
281. *Martin M. H., Coughtry P. J.* Biological Monitoring of Heavy Metals Pollution. Land and Air. London: Applied Sci. Publ., 1982.
282. *Wolterbeek B.* // Env. Pollution. 2002. V. 120. P. 11–21.
283. *Witting R.* // Plants as Biomonitors / Ed. B. Markert. Weinheim: VCH, 1993.
284. *Markert B. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1999. V. 240. P. 425–429.
285. *Markert B., Fraenzle S., Fomin A.* // Elements and Their Compounds in the Environment / Eds.: E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoepler. Weinheim; Tokyo; N. Y.: Wiley-VCH, 2004. P. 235–254.
286. *De Temmerman L. et al.* Biomonitoring of Air Pollutants with Plant-considerations for the Future // Urban Air Pollution, Bioindication and Environmental Awareness / Eds.: A. Klumpp, W. Ansel, G. Klumpp. Göttingen, 2004. P. 337–374.
287. Biointicators and Biomonitors, Principles, Concepts and Applications / Eds.: B. Markert, A. Breure. H. G. Zechmeister. Amsterdam; Tokyo; N. Y.: Elsevier, 2003. 997 p.
288. *Nazarov V. M. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1995. V. 192, No. 2. P. 229–238.
289. *Nazarov V. M. et al.* Epithermal Neutron Activation Analysis of Moss, Lichen and Pine Needles in Atmospheric Deposition Monitoring // JINR Rapid Commun. 1995. No. 3 [71]. P. 25–34.
290. *Frontasyeva M. V., Steinnes E.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. V. 265, No. 1. P. 11–15.
291. *Tyler G.* // Proc. of the Second Intern. Clean Air Congress / Eds.: H. M. Englund and W. T. Berry. N. Y.: Acad. Press, 1970.
292. *Rühling Å., Tyler G.* // Bot. Notiser. 1968. V. 121. P. 321–342.
293. *Puustjärvi V.* // Arch. Soc. Zool. Bot. Fenn. Vanamo. Suppl. 1955. V. 9. P. 257–272.
294. *Rühling Å. et al.* Atmospheric Heavy Metal Deposition in Northern Europe 1990. Nordic Council of Ministers (NORD 1992: 12). 1992. 41 p.
295. *Steinnes E.* // Control and Fate of Atmospheric Trace Metals / Eds.: J. M. Pacyna and B. Ottar. NATO ASI Series 268. Dordrecht, 1989. P. 321–335.
296. *Rühling Å., Tyler G.* // Appl. Ecol. 1971. V. 8. P. 497–507.
297. *Steinnes E.* Atmospheric Deposition of Trace Elements in Norway Studied by Means of Moss Analysis. Inst. for Atomenergi, Kjeller, Norway. Kjeller Report No. KR-154. 1977.
298. *Gydesen H. et al.* Moss Analyses Used as a Means of Surveying the Atmospheric Heavy-Metal Deposition in Sweden, Denmark and Greenland in 1980. Nat. Swedish Environment Protection Board, Solna. Report snv pm 1670. 1983. 44 p.
299. *Ross H. B.* // Water, Air and Soil Pollut. 1990. V. 50. P. 63–76.
300. *Steinnes E.* Use of Mosses in Heavy Metal Deposition Studies. EMEP/CCC — Report 3/85. 1985. P. 161–170.

301. *Steinnes E., Rambaek J. P., Hanssen J. E.* // *Chemosphere*. 1992. V. 25. P. 735–752.
302. *Rühling Å., Tyler G.* // *Br. Et Sch. Oikos*. 1970. V. 21. P. 92–97.
303. *Berg T., Steinnes E.* // *Env. Pollution*. 1997. V. 98, No. 1. P. 61–71.
304. *European Atlas: Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe 1995–1996 / Eds.: A. Rueling and E. Steinnes.* Nord 1998:15. P. 67.
305. *European Atlas: Heavy Metals in European Mosses: 2000/2001 Survey. UNECE ICP Vegetation / Eds.: A. Buse et al. Centre for Ecology & Hydrology, Univ. of Wales Bangor.* United Kingdom, 2003. 45 p.
306. *European Atlas: Spatial and Temporal Trends in Heavy Metal Accumulation in Mosses in Europe (1990–2005). UNECE ICP Vegetation / Eds.: H. Harmens, D. Norris and Participants of the Moss Survey. Centre for Ecology & Hydrology, Univ. of Wales Bangor, United Kingdom,* 2008. 51 p.
307. *Lucaciu A. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1999. V. 240, No. 2. P. 457–458.
308. *Ermakova E. V., Frontasyeva M. V., Steinnes E.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2004. V. 259, No. 1. P. 51–58.
309. *Ермакова Е. В., Фронтасьева М. В., Стейннес Э.* // *Экологическая химия.* СПб., 2004. Т. 13, вып. 3. С. 167–180.
310. *Ermakova E. V. et al.* // *J. Atm. Chem.* 2001. V. 49. P. 549–561.
311. *Вергель К. Н. и др.* // *Экология урбанизированных территорий.* 2009. Вып. 3. С. 88–95.
312. *Фронтасьева М. В. и др.* // *Экология промышленных регионов на рубеже XXI века.* Магнитогорск, 1999. С. 7–13.
313. *Frontasyeva M. V. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2000. V. 245, No. 2. P. 415–420.
314. *Смирнов Л. И., Фронтасьева М. В., Стейннес Э.* // *АЭ.* 2004. Т. 97, вып. 1. С. 68–74.
315. *Панкратова Ю. С. и др.* // *Проблемы региональной экологии.* 2009. № 1. С. 57–63.
316. *Стейннес Э. и др.* // *Экологическая химия.* СПб., 2004. Т. 13, вып. 2. С. 100–111.
317. *Grodzinska K. et al.* // *Polish J. Environ. Studies.* 2005. V. 14, No. 2. P. 171–178.
318. *Grodzinska K. et al.* // *Env. Mon. Assess.* 2003. V. 87, No. 3. P. 255–270.
319. *Korzekwa S., Pankratova Yu. S., Frontasyeva M. V.* // *Ecol. Chemistry and Engineering.* 2007. V. 1, No. 1–2. P. 43–51.
320. *Klos A. et al.* // *Water, Air, and Soil Pollution.* 2008. V. 191, No. 1–4. P. 345–352.
321. *Stamenov J. et al.* *New Results from Air Pollution Studies in Bulgaria (Moss Survey 2000–2001).* JINR Preprint E14-2002-204. Dubna, 2002. 14 p.
322. *Marinova S. G. et al.* // *Proc. of the Sixth Intern. Conf. of the Balkan Physical Union, CP899 / Ed. by S. A. Cetin and I. Hikmet. Am. Inst. of Phys.* 2007. V. 978. P. 739; <http://proceedings.aip.org/proceedings/cprcr.jsp>
323. *Marinova S. et al.* // *Ecological Chemistry and Engineering,* 2010. V. 17, No. 1. P. 37–52.
324. *Mankovska B. et al.* // *Ekologia (Bratislava).* 2003. V. 22, No. 1. P. 157–162.
325. *Florek M. et al.* // *Ekologia (Bratislava).* 2007. V. 26, No. 1. P. 99–114.
326. *Frontasyeva M. V. et al.* // *Acta Physica Universitatis Comenianae.* 2010. L. Li (1–2). P. 155–161.

327. *Culicov O. A. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2002. V. 254, No. 1. P. 109–115.
328. *Lucaciu A. et al.* // J. Atm. Chem. 2004. V. 49. P. 533–548.
329. *Cucu-Man S. et al.* // Int. Environ. Anal. Chem. 2004. V. 84, No. 11. P. 845–854.
330. *Blum O. B., Culicov O., Frontasyeva M. V.* // Urban Air Pollution, Bioindication and Environmental Awareness: Proc. of the «EuroBionet 2002», Stuttgart, Germany, Nov. 2–6, 2002 / Eds.: A. Klumpp, W. Ansel, G. Klumpp. Gottingen, 2004. P. 249–255.
331. *Alekseenok Yu. V., Frontasyeva M. V., Korokin A. Zh.* // Proc. of the 5th Intern. Summer School on Nuclear Physics Methods and Accelerators in Biology and Medicine, Bratislava, Slovakia, July 6–15, 2009. Am. Inst. of Phys., 2009. P. 2.
332. *Frontasyeva M. V. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. V. 259, No. 1. P. 141–147.
333. *Krmar M. et al.* // Advances in Environmental Modelling and Measurements / Eds.: Dt. Mihailović, B. Lalić. N. Y., 2009.
334. *Barandovski L. et al.* // Env. Monit. Assess. 2008. V. 138. P. 107–118.
335. *Spiric Z. et al.* JINR Preprint E18-2009-149. Dubna, 2009; J. of Hazardous Materials. 2010 (submitted).
336. *Coşkun M. et al.* // Bull. Environ. Contamin. and Toxicology. 2005. V. 74, No. 1. P. 201–209.
337. *Harmens H. et al.* Mosses as Biomonitors of Atmospheric Heavy Metal Deposition: Spatial (2005) and Temporal (1990–2005) Trends in Europe // Env. Pollution. 2010 (submitted).
338. *Shao J. et al.* // J. Nucl. Radiochem. (in Chinese). 2002. V. 24, No. 6. P. 15–27.
339. *Kang Ys. et al.* // Proc. of Workshop on Nuclear Data Production and Evaluation. Kaeri/Gp-176/2001. 2001. P. 141–148.
340. *Baljinnyam N. et al.* // Proc. of the 2nd Intern. Conf. on X-Ray Analysis. Ulaanbaatar, 2009. P. 185–193.
341. *Nguyen Viet H. et al.* // Env. Sci. Poll. Res. <http://Doi:10.1007/S11356-009-0258-6>. 2009.
342. *Aničić M. et al.* // Env. Pollution. 2009. V. 157. P. 673–679.
343. *Aničić M. et al.* // Env. Mon. Assess. 2007. V. 129. P. 207–219.
344. *Błaszczak Z., Ciszewska I., Frontasyeva M. V.* // Proc. of EXON 2004. Dubna, 2004.
345. *Culicov O. et al.* // Env. Mon. Assess. 2005. V. 108. P. 229–240.
346. *Culicov O., Yurukova L.* // J. Atmos. Chem. 2006. V. 55. P. 1–12.
347. *Saitanis K., Frontasyeva M. V., Steinnes E.* // Book of Abstracts «BioMAP-5», Buenos Aires, Argentina, Sept. 20–24, 2009.
348. *Aničić M. et al.* // J. Haz. Mat. 2009. V. 171, No. 1–3. P. 182–190.
349. *Frontasyeva M. V., Steinnes E.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. V. 261, No. 1. P. 101–106.
350. *Steinnes E., Frontasyeva M. V.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2002. V. 253, No. 1. P. 173–177.
351. *Горбунов А. В. и др.* // Экол. химия. СПб., 2006. Т. 15, вып. 1. С. 47–59.
352. *Gorbunov A. V. et al.* // J. Environ. Sci. and Health. Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes. 2003. V. B38, No. 2. P. 181–192.

353. Горелова С. В. и др. // *Агрохимия*. 2009. № 9. С. 76–87.
354. Горбунов А. В. и др. Оценка факторов, влияющих на микроэлементный состав базидиальных грибов европейской части России. Препринт ОИЯИ Д18-2009-17. Дубна, 2009. 18 с.
355. Gorbunov A. V. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1989. V. 129, No. 2. P. 443–451.
356. Volokh A. A. et al. // *Sci. Total Environment*. 1990. V. 95. P. 141–148.
357. Frontasyeva M. V., Gorbunov A. V., Lyapunov S. M. // Report on the First RCM of the IAEA CRP on Assessment of Levels and Health-Effects of Airborne Particulate Matter in Mining, Metal Working Industries Using Nuclear and Related Analytical Techniques (NAHRES-42). Vienna, 1998. P. 143–152.
358. Горбунов А. В. и др. // *Экол. химия*. СПб., 2001. Т. 10, вып. 4. С. 255–268.
359. Pantelica A. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2004. V. 262, No. 1. P. 111–118.
360. Горбунов А. В. и др. // *Инженерная физика*. 2007. № 5(6). С. 113–124.
361. Biziuk M. et al. // Nuclear Activation Methods in the Estimation of Environmental Pollution and the Assessment of the Industrial Plant Impact on the Citizens of Gdansk (Poland). LANL. Analytical Lett. (submitted). Manuscript ID: 452330. Taylor & Francis, 2010.
362. Rainska E. et al. // *J. Environ. Sci and Health*. 2005. Part A 40. P. 2137–2152.
363. Szczepaniak K. et al. // *Central Eur. J. of Chemistry*. 2006. V. 4, No. 1. P. 29–55.
364. Никонов В. В. и др. Рассеянные элементы в бореальных лесах / Отв. ред. А. С. Исаев. М.: Наука, 2003.
365. Тютюнова Ф. И. и др. Антропогенное рассеяние токсичных тяжелых металлов в бореальной зоне Европейской России. Научные аспекты экологических проблем России. М., 2001. С. 307–314.
366. Никонов В. В., Лукина Н. В., Фронтасьева М. В. // *Почвоведение*. 1999. Т. 32, вып. 12. С. 1492–1501.
367. Никонов В. В., Лукина Н. В., Фронтасьева М. В. // *Почвоведение*. 1999. Т. 32, вып. 3. С. 370–382.
368. Stafilov T. et al. Heavy Metal Contamination of Topsoils Around a Lead and Zinc Smelter in the Republic of Macedonia // *J. Haz. Mat.* 2010. V. 175, No. 1–3. P. 896–914; <http://doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.094>
369. Stafilov T. et al. Geochemical Atlas of Veles and Environs. «2nd August». Stip, Macedonia: 2008.
370. Судницын И. И. и др. // *Агрохимия*. 2009. № 7. С. 66–70.
371. Morzhukhina S. V. et al. // Proc. of NATO ARW «Man-Made Radionuclides and Heavy Metals in the Environment» / Eds.: M. V. Frontasyeva, P. Vater and V. P. Pereygin. Kluwer Acad. Publ., NATO Sci. Ser. 2001. IV. Earth and Environmental Sciences – 5: 2001. P. 195–200.
372. Dinescu L. C. et al. // *J. Trace Microprobe Tech.* 2003. V. 21, No. 4. P. 665–676.
373. Cristache C. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. V. 279, No. 1. P. 7–12.
374. Dului O. G. et al. // *Marine Pollution Bulletin*. 2009. V. 58. P. 827–831.
375. Dului O. G. et al. // *Appl. Radiation and Isotopes*. 2009. V. 67. P. 939–943.

376. Фронтасьева М. В. Использование ядерно-физических методов при анализе загрязняющих веществ в водных объектах (на примере бассейна реки Оки) // Мониторинг водных объектов: Сб. ст. по материалам I Региональной школы-семинара (Дубна, август 1996 г.) / Под ред. Г. М. Баренбойма и Е. В. Веницианова. М., 1998. С. 122–135.
377. Тютюнова Ф. И., Фронтасьева М. В., Щипакина И. Г. // Водные ресурсы. 2006. Т. 33, № 4. С. 484–491.
378. Pavlov D. F. et al. // Ovidius Univ. Annals of Chemistry. 2005. V. 16, No. 1. P. 72–75.
379. Wiesner L., Gunter B., Fenske C. // Hydrobiologia. 2001. V. 443, No. 1–3. P. 137–145.
380. Fox D. Health Benefits of Spirulina // Spirulina, Algae of Life. Inst. of Oceanography, Monaco, 1993. Bullet. No. 12.
381. Belay A. et al. // J. Appl. Phycol. 1993. No. 5. P. 235–241.
382. *Spirulina Platensis* (Arthrospira): Physiology, Cell-biology and Biotechnology / Ed. A. Vonshak. London: Taylor and Fransis, 1997.
383. Atkins J. F., Gestland R. F. // Nature. 2000. V. 407. P. 463–464.
384. Chen C. et al. // Biochem. et Biophys. Acta. 1999. V. 1427. P. 205–215.
385. Clark L. C., Cantor K. P., Allaway W. H. // Arch. Environ. Health. 1991. V. 46. P. 37–42.
386. Chen C. et al. // Trace Elements and Electrolyte. 1997. V. 14, No. 4. P. 197–201.
387. Clark L. C. et al. // J. Am. Med. Assoc. 1996. V. 276, No. 24. P. 1957–1963.
388. Daniel L. A. // Biol. Trace Elem. Res. 1996. V. 94. P. 185–199.
389. Войнар А. И. Микроэлементы в живой природе. М., 1962. С. 74–92.
390. Мосулишвили Л. М. и др. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49, № 1. С. 135–139.
391. Mosulishvili L. M. et al. // Med. Radiol. 1990. No. 1. P. 42–45.
392. Anderson R. A. // Essential and Toxic Trace Elements in Human Health and Diseases / Ed. A. S. Prasad. N. Y., 1988. P. 189–197.
393. Mertz W. et al. // Chromium in Nutrition and Metabolism / Eds.: D. Shapcott, Y. Hubert. Amsterdam, 1997. P. 1–14.
394. Schrollder H. A., Frost D. V., Balassa I. I. // J. Chron. Dis. 1970. V. 23. P. 227–243.
395. Stern R. M. // Biological and Environmental Aspects of Chromium / Ed. Langard. Amsterdam, 1982. P. 5–47.
396. Михеев М. И. // Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII группы. Л., 1989. С. 297–323.
397. Mosulishvili L. M. et al. // Bull. Georgian National Academy of Sciences. 2008. V. 2, No. 3. P. 88–95 (in English).
398. Frontasyeva M. V. et al. Algae for the Production of Pharmaceuticals // Bioprocesses Sciences and Technology / Ed. F. Columbus. N. Y., 2010.
399. Mosilishvili L. M. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2002. V. 252, No. 1. P. 15–20.
400. Мосулишвили Л. М. и др. Исследование возможности создания йодированных лечебно-профилактических препаратов на основе матрицы микроводоросли *Spirulina platensis* с использованием ядерно-физических методов анализа // Письма в ЭЧАЯ. 2001. № 4(107). С. 110–117.

401. *Mosilishvili L. M. et al.* // J. Pharmac. Biomed. Analysis. 2002. V. 30. P. 87–97.
402. *Frontasyeva M. V. et al.* // Ecol. Chemistry and Engineering. 2009. V. 16, No. S3. P. 277–285.
403. *Фронтасьева М. В. и др.* // Журн. аналитической химии. 2009. Т. 64, № 7. С. 776–789.
404. *Mosulishvili L. M. et al.* // J. Neutron Research. 2007. V. 15, No. 1. P. 49–54.
405. *Мосулишвили Л. М. и др.* Способ получения селенсодержащего препарата биомассы спирулины. Патент РФ № 2001106901/14(007221) от 6 февраля 2003 г.
406. *Мосулишвили Л. М. и др.* Способ получения препарата спирулины, содержащей хром. Патент № 2002115679/15(016488) от 26 ноября 2003 г.
407. *Мосулишвили Л. М. и др.* // Экол. химия. 2005. Т. 14, № 2. С. 104–109.
408. *Frontasyeva M. V. et al.* // J. Neutron Res. 2006. V. 14, No. 2. P. 131–138.
409. *Tsibakhashvili N. Ya. et al.* // Anal. Chemistry. 2006. V. 78. P. 6285–6290.
410. *Tsibakhashvili N. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2008. V. 278, No. 3. P. 357–370.
411. *Tsibakhashvili N. Ya. et al.* // Chemistry (J. of Moldova). General, Industrial and Ecological Chemistry. 2009. V. 4, No. 2. P. 8–13.
412. *Tsibakhashvili N. et al.* NAA for Studying Detoxification of Cr and Hg by *Arthrobacter globiformis* // J. Radioanal. Nucl. Chem. (submitted); Proc. of the Intern. Conf. on Radiochemistry, Marianske Lazne, Czech Rep., April 18–21, 2010.
413. *Tsertsvadze L. A. et al.* // Radionuclides and Heavy Metals in Environment / Eds.: M. V. Frontasyeva, P. Vater and V. P. Perelygin. NATO Sci. Ser. Ser. IV: Earth and Environmental Sciences. 2001. V. 5. P. 245–257.
414. *Церцвадзе Л. А. и др.* // Сергеевские чтения. Вып. 6. Инженерная геология и охрана геологической среды. Современное состояние и перспективы развития: Материалы годичной сессии Науч. совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии (23–24 марта 2004 г.). М., 2004. С. 308–312.