



Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
«Международный государственный  
экологический университет имени А. Д. Сахарова»

---

Факультет мониторинга окружающей среды  
Кафедра радиозэкологии

**В. И. Гутько**

# **АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ**

**КУРС ЛЕКЦИЙ**

Минск  
2008

УДК 543.522(075.8)  
ББК 24.4я73  
Г97

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом  
МГЭУ им. А. Д. Сахарова (протокол № 6 от 21 февраля 2007 г.).

Автор:  
кандидат технических наук *В. И. Гутько*.

Рецензенты:  
профессор кафедры радиоэкологии МГЭУ им. А. Д. Сахарова,  
кандидат технических наук *В. А. Чудаков*;  
заведующий лабораторией нейтронной физики ОИЭЯИ – Сосны  
НАН Беларуси, кандидат физико-математических наук *А. М. Хильманович*.

**Гутько, В. И.**

Г97 Активационный анализ : курс лекций / В. И. Гутько. – Минск :  
МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2008. – 74 с.

ISBN 978-985-6823-57-5.

Курс лекций дает систематизированное изложение основных принципов и методов активационного анализа – одного из наиболее чувствительных методов аналитической химии. В курсе лекций рассмотрены такие методы активационного анализа как фотоактивационный анализ, активационный анализ с применением заряженных частиц, нейтронный активационный анализ. Рассмотрены физические методы дискриминации, идентификации и количественного определения активированных элементов, а также требования к точности ядерно-физических констант, основным характеристикам установки и погрешностям измерений при проведении нейтронного активационного анализа.

Курс лекций предназначен для студентов старших курсов, знакомых с основами ядерной физики, источниками и регистрацией ионизирующего излучения, спектрометрий.

УДК 543.522(075.8)  
ББК 24.4я73

ISBN 978-985-6823-57-5

© Учреждение образования  
«Международный государственный  
экологический университет  
имени А. Д. Сахарова», 2008

# ВВЕДЕНИЕ

Возникновение и развитие активационного метода анализа – одного из быстро прогрессирующих аналитических методов – базируются на выдающихся успехах целого комплекса наук, связанных с исследованием ядра, ядерных реакций и радиоактивности. Наибольший вклад в развитие активационного анализа внесли ядерная физика и радиохимия. Не менее важную роль сыграло стремительное развитие таких отраслей техники, как строительство ядерных реакторов, конструирование различных ускорителей заряженных частиц, производство приборов для ядерно-физических исследований и т. д.

Поскольку в активационном анализе используется возбуждение стабильных ядер элементов при облучении потоками ядерных частиц, то 1934 г. – время открытия искусственной радиоактивности – важная веха в истории возникновения активационного анализа. Как известно, Ирен и Фредерик Жолио-Кюри впервые обнаружили искусственную радиоактивность при облучении алюминия  $\alpha$ -частицами полония. А уже через год после открытия искусственной радиоактивности было исследовано более 50 радиоактивных изотопов, которые полученных главным образом при облучении различных веществ нейтронами. Дальнейшее исследование искусственной радиоактивности довольно скоро привело к первому практическому использованию ее в целях анализа.

С 1935 г. венгерские химики Г. В. Хевеши и Х. Леви исследовали искусственные радиоактивные изотопы, образующиеся при облучении нейтронами редкоземельных элементов. На основании своих исследований в 1936 г. они разработали методы определения диспрозия, содержащегося в препаратах иттрия. Позднее Г. Т. Сиборг и Дж. Дж. Ливингуд применили дейтроны, ускоренные в циклотроне, для определения примеси галлия в железе. В Советском Союзе впервые на интересные возможности, которые открывает использование искусственной радиоактивности в аналитических целях, обратил внимание А. А. Гринберг в 1940 г. Однако Великая Отечественная война не позволила развернуть намеченные исследования.

Новый этап в развитии активационного анализа начался после появления ядерных реакторов. Высокие потоки тепловых нейтронов в реакторах позволили получить исключительно высокую чувствительность определения многих элементов. Это достоинство метода сразу нашло применение на практике для определения следов элементов в материалах, представляющих большой интерес для новых отраслей техники. Причем в первую очередь развитие самой атомной техники потребовало анализа материалов, используемых для строительства реакторов, на содержание примесей элементов, сильно поглощающих нейтроны.

Облучение тепловыми нейтронами в реакторах становится ведущим методом активационного анализа. Кроме высокой чувствительности, это положение обусловлено рядом других факторов:

- применимостью метода к определению большого числа элементов;
- протеканием под действием тепловых нейтронов только одной ядерной реакции радиационного захвата;
- высокой производительностью реакторов, так как одновременно можно облучать большое количество образцов.
- Немаловажное обстоятельство – широкое распространение исследовательских ядерных реакторов и создание реакторов, специально предназначенных для аналитических целей, например реактора небольшой мощности типа РГ-1.

Значительному развитию нейтронного активационного анализа на тепловых и быстрых нейтронах способствовала разработка малогабаритных, относительно недорогих нейтронных генераторов. Хотя эти генераторы дают по сравнению с реакторами много меньшие потоки нейтронов и соответственно меньшую чувствительность определения, их применение оказалось весьма перспективным для определения некоторых легких элементов и разработки инструментальных методов, обладающих высокой экспрессностью и надежностью. Вследствие простоты и доступности нейтронных генераторов для отдельных аналитических лабораторий расширилась область практического применения активационного анализа.

Что касается методов активационного анализа с помощью заряженных частиц и жесткого  $\gamma$ -излучения, то первоначально они развивались довольно медленно. Это положение – следствие ряда факторов, среди которых наиболее существенным оказалось незначительное распространение соответствующих ускорительных установок. Важным обстоятельством явилось и то, что в большинстве случаев по своей максимальной чувствительности эти методы не могут конкурировать с активационным анализом на тепловых нейтронах реактора.

Однако успехи в конструировании ускорителей и применении изотопных источников ядерных излучений в последние годы ускорили развитие этих методов. Облучение заряженными частицами и жесткими  $\gamma$ -квантами преимущественно используют для определения элементов, для которых облучение тепловыми нейтронами по каким-либо причинам неприменимо (главным образом легкие элементы), а также для инструментального анализа, когда большая экспрессность и высокая производительность позволяют им успешно конкурировать с другими аналитическими методами.

По методам получения конечных результатов в активационном анализе развились два основных направления.

Одно из них для отдельного определения использует особенности ядерных характеристик элементов и образующихся из них при облучении радиоактивных изотопов. Это направление получило название *инструментальный активационный анализ*. Уже первая работа Г. В. Хевеши и Х. Леви была выполнена чисто инструментальным методом без привлечения химического разделения.

Значительное развитие инструментальный метод получил в связи с совершенствованием сцинтилляционного метода регистрации радиоактивных излучений. Одна из наиболее интересных работ в этой области – исследование Хофстадтера, который предложил использовать монокристаллы йодистого натрия для спектроскопии  $\gamma$ -излучения.

На большие возможности, которые открывает применение сцинтилляционной  $\gamma$ -спектрометрии в активационном анализе, впервые указали Р. Е. Коннелли и Х. Б. Лебоуф. К настоящему времени этот метод приобрел исключительно важную роль в исследованиях по активационному анализу и послужил основой многих выдающихся достижений в этой области.

Основные достоинства инструментальных методов – быстрота, малая трудоемкость и высокая экономичность анализов. В значительном числе случаев на одно определение этим методом требуется всего несколько минут. Однако в применении инструментального метода имеются и определенные трудности, связанные с невысокой разрешающей способностью применяемых приборов, сложностью обработки результатов измерения, недостаточной избирательностью ядерных реакций и т. д. При определении следовых количеств элементов инструментальный метод невозможно использовать в тех случаях, когда основные компоненты образца сами сильно активируются в процессе облучения.

Новые большие возможности для развития инструментального метода открылись после того, как для обработки результатов измерений стали использовать быстрые вычислительные машины. В результате оказалось возможным создать полностью автоматизированные системы для выполнения активационного анализа практически без участия человека.

Одна из таких полностью автоматизированных систем может анализировать до 4200 образцов в сутки, которые закладывают в подающее устройство, и оно автоматически отбирает образцы на облучение. Образцы на облучение и затем на измерение к многоканальному гамма-спектрометру транспортируются пневмочтой. Необходимые интервалы времени на всех стадиях задаются управляющим устройством. Специальные приборы контролируют условия облучения. Все необходимые данные поступают в быструю вычислительную машину, которая производит необходимые расчеты и выдает результаты анализа. Аналогичные автоматические системы использовались для анализа состава поверхности Луны.

Большие возможности для дальнейшего развития и совершенствования инструментального метода открыло применение полупроводниковых детекторов.

Другое направление активационного анализа связано с химическим выделением активированных элементов в радиохимически чистом виде и интегральным  $\beta$ - или  $\gamma$ -метрическим окончанием. Это направление получило название *радиохимическое*.

Радиохимический вариант в целом более чувствителен и точен, чем инструментальный. Этот метод можно применять для определения большого числа элементов из одной навески в объектах очень сложного состава. Однако радиохимический вариант является трудоемким и длительным.

В первое время, когда ядерные реакторы стали использовать для облучений, радиохимический метод получил преимущественное применение в активационном анализе. Лишь появление и быстрое развитие сцинтилляционной  $\gamma$ -спектрометрии подорвали почти монопольное положение этого направления в активационном анализе.

Первоначально радиохимические методы разделения обычно основывались на методе осаждения, существенный недостаток которого – соосаждение вместе с определяемым элементом посторонних радиоактивных элементов. Поэтому для получения правильных и надежных результатов требуются длительные операции радиохимической очистки, что сильно увеличивает трудоемкость и длительность анализа, поэтому невозможно использовать короткоживущие радиоактивные изотопы. В ранних рабо-

тах по активационному анализу с использованием радиохимического варианта применяли только радиоактивные изотопы с периодом полураспада более 1 часа.

Исключительно интересные возможности перед радиохимическим направлением открыло использование таких быстрых и прогрессивных методов разделения, как экстракция, хроматография и некоторые другие. При использовании этих методов практически отсутствуют или не играют столь решающей роли явления, аналогичные соосаждению. Эти методы просты по исполнению, высоко избирательны при правильном выборе условий и позволяют быстро выделять определяемый элемент в радиохимически чистом виде. Часто имеются хорошие возможности для автоматизации процесса разделения.

Применение новых методов в некоторых случаях позволило разработать быстрые методики выделения элементов. На выделение элемента с помощью таких методик требуется всего несколько минут. В результате оказалось возможным при радиохимическом варианте использовать для определения радиоактивные изотопы с периодом полураспада, начиная примерно с 2 мин.

В какой-то промежуток времени, когда уже вполне сформировались оба направления активационного анализа, они развивались параллельно и даже несколько противопоставлялись друг другу. Часть исследователей стремилась использовать и развивать только радиохимический метод, пренебрегая инструментальным, другая часть поступала наоборот.

Однако довольно скоро обнаружили, что комбинированное использование обоих методов часто дает исключительно хорошие результаты. Комбинированные методы позволяют создавать быстрые и надежные методики определения большого числа элементов в пробах любого химического состава. Например, комбинированный метод был применен У. Россом для определения 62 элементов в некоторых материалах, используемых в реакторостроении.

Параллельно с совершенствованием методики активационного анализа и разработкой теоретических аспектов метода его широко внедряли в различные области науки и техники. Как известно, развитие современной техники сделало необходимым применение новых материалов и обусловило систематическое и непрерывное повышение требований к их качеству.

Уже упоминалось, что реакторостроение было одной из первых отраслей техники, которая предъявила высокие требования к чистоте материалов, используемых в качестве горючего (U, Th), теплоносителя (Na, вода, некоторые органические соединения и др.), замедлителя (вода, графит), и материалов для создания различных конструкций и устройств (Zr, Al, Be и др.). Эти материалы не должны содержать элементов с высоким сечением поглощения тепловых нейтронов; в ряде случаев требуется также отсутствие элементов, дающих при облучении долгоживущие радиоактивные изотопы с жестким  $\gamma$ -излучением. Для всех этих случаев были разработаны соответствующие методики активационного анализа, позволившие получить требуемую чувствительность определения для большей части нежелательных примесей.

Другая отрасль техники, предъявившая очень высокие требования к чистоте материалов, – быстро развивающаяся промышленность полупроводниковых приборов. Основные материалы для полупроводниковой техники – германий и кремний и некоторые другие металлы (Sb, In, Ga, As и др.) и их соединения. Высокие требования производству полупроводниковых приборов предъявило и к чистоте ряда вспомогательных материалов (кварц, вода, графит и др.). Активационный анализ позволил решить многие аналитические проблемы, возникшие при развитии этой отрасли техники.

Высокая чувствительность и другие достоинства метода обусловили широкое распространение активационного анализа в науке, где требуется определение элементов в следовых концентрациях. Исключительно интересные результаты дало применение активационного анализа в геохимии и космохимии. Исследование содержания следовых концентраций элементов в земных породах дает сведения о геохимических процессах и может оказать помощь при поисках месторождений редких и рассеянных элементов. Активационный анализ применяется также для исследования вариаций изотопного состава некоторых элементов и для ядерной геохронологии. Исследование состава метеоритов дает сведения о космической распространенности элементов.

В биологии и медицине активационный анализ позволяет определять в организмах малые количества элементов, которые часто оказывают сильное биологическое воздействие. Эти исследования, например, включают определение влияния некоторых элементов на живой организм при попадании через продукты питания или при хроническом отравлении на производстве. Возможно также исследовать и то, каким способом и где некоторые элементы накапливаются в организме животных или растений.

Активационный анализ широко используется в криминалистике. Высокая чувствительность метода позволяет подвергать анализу крайне малые пробы. С его помощью можно получить указание

на источники материалов, найденных на месте преступления, проверить предположение об отравлении и провести ряд других исследований.

Важное практическое применение активационный анализ нашел в качестве инструментального метода определения малых и основных компонентов при концентрациях выше  $10^{-5}$  % в различных пробах. Во многих случаях инструментальный вариант позволяет создавать быстрые и весьма экономичные методы анализа. Эти качества особенно важны в тех случаях, когда требуется проводить массовый анализ проб близкого состава. Так, в геологии инструментальные методы анализа горных пород и руд позволяют ускорить поиски полезных ископаемых. Велико значение этих методов также для горнообогатительной, металлургической и ряда других отраслей промышленности.

Перечисленными примерами не ограничиваются все возможные области применения активационного анализа (их значительно больше), и с каждым годом этот метод находит все более разнообразные применения, что подтверждается постоянным увеличением количества публикаций, обзоров и т. д. Вопросы теории, методики и практического применения активационного анализа для решения разнообразных задач часто обсуждаются на конференциях и симпозиумах, посвященных весьма различным областям научного исследования. Большое число работ по активационному анализу было представлено на Первой (1955 г.) и Второй (1958 г.) международных конференциях по мирному использованию атомной энергии.

Впервые симпозиум, специально посвященный активационному анализу, был проведен в Вене в 1959 г. Первая международная конференция «Современные тенденции в активационном анализе» была проведена в США (штат Техас) в 1961 г., а Вторая международная конференция под тем же названием была проведена там же в 1965 г. Значительное внимание было уделено активационному анализу на Международном симпозиуме по радиохимическим методам анализа, который проходил в Зальцбурге (Австрия) в 1964 г. Применению активационного анализа в биологии был специально посвящен Третий международный биологический коллоквиум 1964 г. в Сакле (Франция).

В Советском Союзе проблемы активационного анализа обсуждались на Всесоюзной конференции по применению изотопов и ядерных излучений (Москва, 1957 г.), на конференции «Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хозяйстве СССР» (Рига, 1960 г.) и Всесоюзном координационном совещании по активационному анализу (Ташкент, 1962 г.).

Итак, с момента открытия искусственной радиоактивности активационный анализ проделал сложный и быстрый путь от необычного лабораторного метода, которым он был вначале, до одного из ведущих методов современной аналитической химии.

# ГЛАВА 1. УРАВНЕНИЕ АКТИВАЦИИ. МЕТОДЫ АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Активационный анализ – аналитический метод определения качественного и количественного состава исследуемых объектов путем измерения радиоактивного излучения ядер, возбуждаемых в процессе индуцированных ядерных превращений. Ядерные взаимодействия бомбардирующих частиц разных типов различаются по характеру и сложности протекающих процессов. Конечными продуктами в зависимости от исходных ядер и протекающих ядерных процессов могут быть как стабильные, так и радиоактивные ядра.

В аналитических целях можно использовать как излучение возбужденных ядер, испускаемое практически в момент взаимодействия, так и излучение образовавшихся радиоактивных изотопов. При определении следовых количеств элементов из-за значительных трудностей первый способ применяют редко и для идентификации и количественного определения используют излучение радиоактивных ядер. В то же время регистрация мгновенного излучения ядер – важный аналитический метод для экспрессного анализа макроколичеств элементов.

По существу активационный анализ – метод изотопного анализа, так как в результате ядерной реакции на определенном изотопе элемента возникает радиоактивный продукт с характеристической схемой распада. Наведенная активность этого продукта пропорциональна количеству изотопа, из которого он образуется. Эта особенность активационного анализа в ряде случаев позволяет определять изотопный состав элемента. Рассчитать полное содержание элемента можно, если известен его изотопный состав. Изотопный состав элементов периодической системы постоянен в подавляющем большинстве естественных объектов и известен с высокой точностью.

Поскольку большинство элементов состоит из нескольких стабильных изотопов, то при их облучении соответственно будут возникать различные продукты ядерных реакций. Если учесть, что взаимодействие с каждым изотопом в определенных условиях протекает по нескольким каналам, т. е. с образованием нескольких различных продуктов, то при облучении одного многоизотопного элемента возникает значительное число новых изотопов, среди которых может быть несколько радиоактивных. При этом в зависимости от типа и энергии бомбардирующих частиц возможно образование радиоактивных изотопов как исходного элемента, так и соседних. Сложность протекающих процессов в некоторых случаях затрудняет практическое применение активационного анализа.

## УРАВНЕНИЕ АКТИВАЦИИ

Наиболее простым случаем активационного анализа является облучение моноизотопного элемента тепловыми нейтронами, которые взаимодействуют с ядрами в основном по реакции ( $n$ ,  $\gamma$ ). Вследствие облучения образуется только один радиоактивный изотоп облучаемого элемента.

Скорость образования ядер радиоактивного изотопа определяется двумя процессами: накоплением ядер в результате ядерной реакции и уменьшением их количества при радиоактивном распаде:

$$\frac{dN^*}{dt} = \Phi \cdot \sigma \cdot N - \lambda \cdot N^*,$$

где  $N$  – число атомов активирующегося изотопа;  $N^*$  – число радиоактивных ядер;  $\Phi$  – плотность потока нейтронов, нейтрон/(см<sup>2</sup>·с);  $\lambda$  – постоянная радиоактивного распада, с<sup>-1</sup>;  $\sigma$  – сечение реакции, см<sup>2</sup>.

Сечение реакции  $\sigma$  характеризует вероятность взаимодействия бомбардирующей частицы с ядром и обычно измеряется в барнах (1 барн = 10<sup>-24</sup> см<sup>2</sup>). Сечения ядерных взаимодействий, как правило, не совпадают с геометрическими сечениями ядер, хотя в ряде случаев по величине оказываются близкими к ним.

Количество радиоактивных атомов, образовавшихся за определенное время облучения  $t$ , можно получить интегрированием уравнения. Интегрируют, предполагая, что величины  $\Phi$ ,  $\sigma$  и  $N$  постоянные. Это означает, что плотность потока нейтронов не меняет своей величины со временем и по мере прохождения в глубь вещества; в процессе облучения также не происходит изменения энергии бомбардирующих частиц (от нее сильно зависит  $\sigma$ ) и не наблюдается заметного уменьшения числа ядер облучаемого изотопа. При этих условиях интегрирование уравнения дает

$$N^* = \frac{\Phi \cdot \sigma \cdot N}{\lambda} (1 - e^{-\lambda \cdot t}).$$

Так как активность  $A$ , т. е. число распадов в единицу времени, получившегося радиоактивного изотопа в момент окончания облучения равна  $\lambda N^*$ , то получаем

$$A_t = \Phi \cdot \sigma \cdot N (1 - e^{-\lambda \cdot t}).$$

Или, пользуясь известным соотношением  $\lambda = 0,693/T_{1/2}$ , где  $T_{1/2}$  – период полураспада радиоактивного изотопа, получаем

$$A_t = \Phi \cdot \sigma \cdot N (1 - e^{-0,693 \cdot t / T_{1/2}}).$$

Нетрудно видеть, что если время облучения велико, то

$$A_\infty = \Phi \sigma N,$$

где  $A_\infty$  – активность насыщения.

Таким образом, при достижении активности насыщения дальнейшее облучение уже не увеличивает количества радиоактивных ядер (или активности). Обычно принимается, что практически активность насыщения достигается при  $t = 10 \cdot T_{1/2}$ ; при этом полученная активность составляет 0,999 активности насыщения. При времени облучения, сравнимом с периодом полураспада, полученная активность будет составлять некоторую долю активности насыщения. Величина этой доли определяется выражением  $(1 - e^{-\lambda \cdot t})$ , которое носит название фактора насыщения.

Уравнение выведено в предположении, что  $\Phi$  и  $N$  постоянны и нет никакого другого процесса, кроме радиоактивного распада, который приводил бы к исчезновению образовавшихся радиоактивных ядер. Очевидно, что число ядер облучаемого изотопа будет уменьшаться за счет перехода их в радиоактивные ядра, или, как говорят в таких случаях, при облучении изотоп «выгорает». При потоке тепловых нейтронов порядка  $10^{14}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·с) эффект выгорания ядер исходного изотопа наблюдается только при сечении активации порядка 1000 барн ( $10^{-21}$  см<sup>2</sup>) и выше. В целом для обычно используемых потоков тепловых нейтронов  $10^{12}$ – $10^{14}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·с) и времени облучения несколько суток выгорание ядер исходного изотопа является крайне редкой проблемой. Было сделано также предположение, что образовавшиеся радиоактивные ядра исчезают только в результате распада. Однако возможен и другой механизм их исчезновения – вступление в ядерную реакцию с образованием вторичного изотопа, в большинстве случаев тоже радиоактивного.

Расчеты показывают, что для потоков тепловых нейтронов менее  $10^{14}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·с) в подавляющем числе случаев для расчета уровня наведенной активности можно применять наше уравнение.

Уравнение было выведено для моноизотопного элемента; если элемент многоизотопный, то уравнение примет вид

$$A_t = \Phi \cdot \sigma \cdot c \cdot N' (1 - e^{-\lambda \cdot t}),$$

где  $N'$  – исходное число атомов элемента;  $c$  – доля активирующегося изотопа в естественной смеси изотопов.

Переходя к выражению количества облучаемого элемента в граммах, получаем

$$A_t = \frac{6,02 \cdot 10^{23} m \cdot c \cdot \sigma \cdot \Phi}{M} (1 - e^{-\lambda \cdot t}),$$

где  $m$  – весовое количество определяемого элемента;  $M$  – атомный вес элемента.

Данное уравнение дает активность образующегося радиоактивного изотопа в момент окончания облучения. Если ввести фактор, определяющий изменение активности со временем, получим уравнение

$$A_t = \frac{6,02 \cdot 10^{23} m \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot c}{M} (1 - e^{-\lambda \cdot t_a}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_s},$$

где  $t_a$  – время активации;  $t_s$  – время, прошедшее с момента окончания облучения.

Количество частиц или квантов, зарегистрированное за время измерения  $t_u$  будет следующим

$$N_t = \frac{6,02 \cdot 10^{23} m \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot c \cdot p}{M \cdot \lambda} (1 - e^{-\lambda \cdot t_a}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_s} \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_u}) \cdot a,$$

где  $p$  – квантовый выход характеристического излучения радиоизотопа;  $a = \zeta \cdot \varepsilon \cdot \chi \cdot \xi$  – коэффициент, учитывающий экспериментальные условия;  $\zeta$  – коэффициент, учитывающий поглощение и рассеяние активирующих частиц или излучения в образце;  $\varepsilon$  – эффективность регистрации излучения наведенной активности, испущенного из точки, соответствующей центру расположения образца;  $\chi$  –



коэффициент, учитывающий «мертвое» время регистрирующей аппаратуры  $\tau$ ;  $\xi$  – множитель, учитывающий самопоглощение характеристического излучения наведенной активности в образце.

Данное уравнение носит название *уравнения активации*.

## АБСОЛЮТНЫЙ МЕТОД

---

Исходя из уравнения активации, по измеренной абсолютной величине активности  $A$ , известным условиям облучения и измерения и табличным значениям ядерных характеристик можно рассчитать количество определяемого элемента. Такой метод получения конечных результатов в активационном анализе носит название *абсолютный метод*.

Абсолютный метод на практике используют редко из-за целого ряда ограничений, сильно усложняющих получение точных результатов. Прежде всего измерение абсолютной активности представляет собой достаточно сложную проблему, особенно если измеряется активность  $\beta$ -излучения. В этом случае абсолютная активность определяется либо с помощью 4 $\pi$ -счетчиков, либо введением большого числа поправок, если измерения проводятся на обычном торцевом счетчике. В обоих случаях методика определения абсолютной активности достаточно сложна; кроме того, в последнем случае в конечном результате имеется большая погрешность. Значительно более просто и точно абсолютную активность можно измерить сцинтилляционным гамма-спектрометром, предварительно прокалиброванным по эффективности регистрации.

Весьма трудно точно определять поток бомбардирующих частиц, который к тому же должен быть строго постоянным во времени и по объему облучаемого образца. Часто недостаточно точно измерены величины сечений ядерных реакций. Величина сечения к тому же сильно зависит от энергии бомбардирующих частиц, и поэтому даже небольшое изменение энергетического спектра потока частиц может оказать сильное влияние на конечный результат.

Совместное действие всех перечисленных факторов приводит к большой ошибке в анализе. Точность абсолютного метода оценивается в 40–50 %. Лишь используя новые данные по сечениям реакций, схемам распада и измеряя активность гамма-спектрометром, прокалиброванным по эффективности, в модельных опытах при облучении тепловыми нейтронами реактора получили точность 10–20 %.

## ОТНОСИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД

---

Многие трудности, свойственные абсолютному методу, исключаются, если одновременно с анализируемым образцом облучать точно известное количество определяемого элемента – стандарт. После облучения для получения результатов может быть использован инструментальный или радиохимический вариант. В обоих случаях активность стандарта и исследуемого препарата измеряют в одинаковых условиях. Когда необходимо, вводят поправки на химический выход, радиоактивный распад и т. д.

Содержание определяемого элемента рассчитывают из простого соотношения

$$\frac{m_x}{m_{ст}} = \frac{A_x}{A_{ст}},$$

где  $m_x$  и  $m_{ст}$  – количество элемента соответственно в образце и стандарте;  $A_x$  и  $A_{ст}$  – активность элемента образца и стандарта.

Этот вариант получил название *относительный метод*, ибо нетрудно видеть, что в результате его применения нет необходимости точно знать поток ядерных частиц, лишь бы он был постоянным по всему объему, занимаемому образцом и стандартом. Отпадает также требование к постоянству потока во времени и нет необходимости точно знать величину сечения ядерной реакции, меньшее влияние на результаты оказывает изменение энергетического спектра ядерных частиц. Абсолютные измерения активности заменяются относительными, которые в целом много проще и точнее. Все это вместе взятое значительно упрощает проведение активационного анализа и повышает точность определения.

В ряде случаев одновременно облучать образец и стандарт в одном и том же потоке бомбардирующих частиц сложно или даже невозможно. Тогда применяют облучение с монитором,

назначение которого – контроль потока бомбардирующих частиц. В качестве мониторов чаще всего используют мишени из элементов, дающих радиоактивные изотопы с подходящим периодом полураспада и излучением, благоприятным для измерения. Для заряженных частиц можно измерять ток пучка с помощью калиброванного цилиндра Фарадея. Иногда с помощью счетчиков измеряют интенсивность вторичного или рассеянного излучения, величина которого пропорциональна основному потоку.

Поскольку активность пропорциональна потоку бомбардирующих частиц, можно нормализовать результаты каждого облучения к определенной величине потока и, сравнив с нормализованными данными для стандартов, получить конечные результаты по уравнению для относительного метода. Применение монитора дает хорошие результаты в том случае, если основной поток стабилен в течение облучения. Это условие хорошо выполняется при облучении в реакторе, но сравнительно плохо, когда используются различные ускорители. Это условие отпадает, если период полураспада монитора равен периоду полураспада определяемого радиоактивного изотопа. Часто в качестве монитора используют мишень из определяемого элемента. Необходимое условие – постоянство энергии заряженных частиц или спектрального состава потока нейтронов от облучения к облучению.

Применение монитора заслуживает внимания в тех случаях, когда число одновременно определяемых элементов велико и обработка стандартов в каждом анализе требует больших затрат труда и времени на различные подготовительные операции и измерение активностей. Ограничивающим фактором может быть и недостаток места в контейнере для облучения. Иногда одновременное облучение и измерение образца и стандарта оказывается невозможным или трудным, как, например, при проведении анализа по очень короткоживущим изотопам или при облучении заряженными частицами в ускорителях.

## МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ

---

В активационном анализе в аналитических целях используется возбуждение (активация) стабильных ядер определяемых элементов при облучении анализируемых материалов потоками ядерных частиц и  $\gamma$ -квантов. Поэтому развитие активационного анализа тесно связано с успехами ядерной физики. Как известно, в арсенале современной ядерной физики имеются разнообразные источники интенсивных потоков ядерных частиц в широком интервале энергий, которые используются для возбуждения атомных ядер и исследования ядерных взаимодействий.

Однако не все методы воздействия на атомные ядра и источники ядерных частиц получили широкое применение в активационном анализе; ограничен также и энергетический интервал применяемых для облучения бомбардирующих частиц.

Энергия ядерных частиц и  $\gamma$ -квантов, используемых в практике активационного анализа, не превышает 30 МэВ, т. е. ограничена областью малых и средних энергий. Ядерные частицы высокой энергии (>30 МэВ) не используются для целей активационного анализа из-за сложности процессов, сильного увеличения числа образующихся радиоактивных продуктов, уменьшения сечения ядерных реакций и т. д.

По типу ядерных частиц, используемых для воздействия на ядра элементов, методы активационного анализа разделяются следующим образом: *нейтронный активационный анализ, фотоактивационный анализ и активационный анализ с помощью заряженных частиц*. Каждому из них присущи свои особенности, достоинства, наиболее благоприятные области применения и, конечно, ограничения. В целом практическая ценность каждого метода определяется характером взаимодействий данного вида ядерных частиц с веществом и доступностью соответствующих источников для проведения облучений.

## ГЛАВА 2. ФОТОАКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Взаимодействие  $\gamma$ -квантов с веществом сильно отличается от взаимодействия тепловых нейтронов. Наиболее важным отличием с точки зрения активационного анализа является значительно более слабое взаимодействие  $\gamma$ -квантов с ядерными частицами. Следствие этого – малые величины сечений фотоядерных реакций и соответственно более низкая общая чувствительность фотоактивационного анализа. Другое важное отличие – пороговый характер фотоядерных реакций.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕСТКИХ $\gamma$ -КВАНТОВ С ЯДРАМИ

Возбуждение ядер происходит только под действием достаточно жестких  $\gamma$ -квантов ( $E_\gamma > 1$  МэВ). Менее важным отличием является сильное взаимодействие  $\gamma$ -квантов с электронами, вследствие чего при прохождении через вещество пучок  $\gamma$ -лучей ослабляется главным образом за счет взаимодействия с электронными оболочками атомов. В общем жесткое  $\gamma$ -излучение обладает высокой проникающей способностью, поэтому можно облучать значительные по весу пробы без заметного ослабления потока  $\gamma$ -квантов.

При взаимодействии  $\gamma$ -квантов с атомными ядрами возможен целый ряд процессов: возбуждение более высоких уровней ядра ( $\gamma, \gamma'$ ), ядерные реакции типа ( $\gamma, n$ ), ( $\gamma, p$ ), ( $\gamma, \alpha$ ), ( $\gamma, f$ ) и др. Суммарное сечение всех процессов равно

$$\sigma_\gamma = \sigma_{(\gamma, \gamma')} + \sigma_{(\gamma, n)} + \sigma_{(\gamma, p)} + \sigma_{(\gamma, \alpha)} + \sigma_{(\gamma, f)} + \dots$$

Ярко выраженный резонансный характер. В области резонанса сечение  $\sigma_\gamma$  начиная с пороговой энергии быстро растет с увеличением энергии  $\gamma$ -квантов до некоторого максимального значения и затем снова падает.

Резонансное взаимодействие наблюдается при энергии  $\gamma$ -квантов 10–20 МэВ. Резонансная энергия  $E_m$ , при которой наблюдается максимальное сечение, закономерно уменьшается с ростом массового числа:

$$E_m \sim M^{0,19}.$$

Ширина резонансных кривых очень велика и находится в пределах 6–12 МэВ; по этой причине явление получило название «гигантский резонанс».

Из всех фотоядерных реакций наименьшие величины пороговой энергии и наибольшие сечения в большинстве случаев свойственны реакции ( $\gamma, n$ ). Реакции, сопровождающиеся вылетом заряженных частиц, требуют обычно более высокой энергии  $\gamma$ -квантов и имеют много меньшие величины сечений. Это связано с необходимостью преодоления потенциального барьера, что уменьшает вероятность протекания реакции и требует дополнительных затрат энергии. Влияние потенциального барьера возрастает с ростом заряда ядра. По этой причине для реакции ( $\gamma, p$ ), которая в области легких ядер имеет примерно такие же сечения и пороги, как и реакция ( $\gamma, n$ ), в области тяжелых ядер свойственны уже много меньшие сечения и более высокие пороги.

Реакция ( $\gamma, f$ ) с относительно низким сечением пороговой энергии и достаточно высоким сечением протекает только на очень ограниченном числе ядер (U, Th и т. д.). Поэтому реакция ( $\gamma, f$ ) может иметь очень узкую область применения.

Практическое применение для фотоактивационного анализа получили преимущественно реакция ( $\gamma, n$ ) и реакция возбуждения ядер с образованием метастабильных состояний (изомеров). Для возбуждения метастабильных состояний обычно используются  $\gamma$ -кванты с энергией 1–3 МэВ; порог реакции ( $\gamma, n$ ), кроме  $^2\text{H}$  и  $^9\text{Be}$ , колеблется в пределах 4–16 МэВ и по абсолютной величине практически равен энергии связи нейтрона в ядре.

Поскольку сечение реакции ( $\gamma, n$ ) зависит от энергии, то обычно указывают максимальное значение сечения  $\sigma_m$  и энергию  $E_m$ , при которой оно достигается. Сечение в максимуме увеличивается с ростом атомного веса: для легких ядер его величина равна нескольким миллибарнам и в области тяжелых ядер достигает примерно 1 барн.

Очень часто для характеристики вероятности протекания реакции ( $\gamma, n$ ) используется интегральное сечение  $\sigma_{\text{инт}}$ , которое равно  $\int_{E_{\text{пор}}}^{\infty} \sigma(E) dE$ . Введение этого параметра связано с тем, что оп-

ределение сечений, изучение фотоядерных реакций и фотоактивация обычно проводятся с использованием тормозного излучения, которое имеет непрерывный энергетический спектр.

Таким образом, каждая определенная фотоядерная реакция характеризуется рядом параметров, основными из которых являются  $E_{\text{пор}}$ ,  $E_{\text{т}}$  и  $\sigma_{\text{инт}}$ . Эти параметры определяют возможность и чувствительность фотоаквационного анализа при заданной энергии  $\gamma$ -излучения и сильно изменяются от ядра к ядру. Совместно с периодом полураспада и характером излучения образующегося возбужденного ядра они также обуславливают возможность и условия избирательного определения того или иного элемента.

В результате реакции  $(\gamma, n)$  большей частью образуются нейтронодефицитные изотопы определяемых элементов, являющиеся позитронными излучателями. К неблагоприятной особенности наиболее важных продуктов фотоактивации относится то, что они в большинстве своем либо являются чистыми позитронными излучателями, либо имеют низкий выход  $\gamma$ -квантов, исключая, конечно, аннигиляционное излучение. Это обстоятельство в значительной степени ограничивает возможность применения такого мощного средства дискриминации радиоактивных изотопов, каким является сцинтилляционная  $\gamma$ -спектрометрия.

## ИСТОЧНИКИ $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ

В качестве источников жесткого  $\gamma$ -излучения для фотоаквационного анализа используют некоторые радиоактивные изотопы и различные типы электронных ускорителей, являющихся интенсивными источниками тормозного излучения. Наиболее широкое применение получили источники с энергией  $\gamma$ -излучения в диапазоне 2–30 МэВ.

### Радиоактивные источники

Из радиоактивных изотопов с достаточно большим периодом полураспада лишь несколько имеют энергию излучения выше 2 МэВ и совершенно отсутствуют источники с энергией  $> 3$  МэВ. Для фотоаквационного анализа широкое применение нашел изотоп  $^{124}\text{Sb}$ . Иногда используют  $^{60}\text{Co}$  ( $E_{\gamma} = 1,17$  и  $1,33$  МэВ), энергия излучения которого достаточна для возбуждения изомерных уровней у некоторых элементов. Для радиоактивных источников характерна небольшая интенсивность потока  $\gamma$ -квантов, и они находят ограниченное применение в фотоаквационном анализе.

### Электронные ускорители

Электронные ускорители используются как источники тормозного излучения, возникающего в процессе торможения ускоренных электронов. Эффективность преобразования велика и увеличивается с ростом энергии электронов. Энергетическое распределение тормозного излучения является сплошным и ограничено энергией ускоренных электронов.

Здесь следует обратить внимание на тот факт, что в связи со сплошным характером тормозного излучения и резонансным ходом зависимости сечения фотоядерной реакции от энергии  $\gamma$ -излучения в уравнении для расчета чувствительности фотоаквационного определения выражение  $\sigma f$  должно быть заменено на  $(\sigma f)_{\text{эфф}}$ . Значение  $(\sigma f)_{\text{эфф}}$  можно точно определить из выражения

$$(\sigma f)_{\text{эфф}} = \int_{E_{\text{пор}}}^{E_{\text{макс}}} \sigma(E) \rho(E) dE,$$

где  $E_{\text{макс}}$  – максимальная энергия  $\gamma$ -квантов;  $\rho(E)$  – плотность потока  $\gamma$ -квантов.

Тормозное излучение, получаемое с помощью электронных ускорителей, обладает резко выраженной пространственной асимметрией и представляет собой узкий слаборасходящийся пучок  $\gamma$ -квантов, направленный в ту же сторону, что и пучок падающих электронов.

Практическое применение для активационного анализа нашли три типа электронных ускорителей: электростатические ускорители, линейные ускорители и бетатроны. В электростатических ускорителях используется метод прямого ускорения электронов в постоянном электрическом поле. Высокое напряжение на ускорительную трубку обычно подается от электростатического генератора

Ван-де-Граафа. С помощью электростатического ускорителя электроны ускоряются до энергий в несколько мегаэлектронвольт (3–5 МэВ). Предел энергии электронов, получаемых с помощью электростатического ускорителя, кладут утечка заряда по воздуху и проба изоляции.

Электростатические ускорители дают возможность получать довольно мощные пучки ускоренных электронов (порядка нескольких миллиампер) и соответственно тормозное излучение высокой интенсивности. Однако большая часть тормозного излучения поглощается в мишени.

В линейном ускорителе электроны ускоряются в волноводе, в котором с помощью высокочастотного генератора возбуждаются бегущие волны. Электроны, оказавшиеся на гребне бегущей волны, увлекаются ею, увеличивая свою энергию. При этом если скорость электрона равна скорости распространения бегущей волны, то ускорение электрона будет происходить непрерывно. С помощью линейных ускорителей электроны можно ускорить до энергии 1000 МэВ и более.

Линейные ускорители электронов на энергию 3–30 МэВ, будучи в общем довольно сложными и громоздкими, могут оказаться полезными для фотоактивационного анализа. Важным достоинством линейных ускорителей является большая мощность электронных пучков, средний ток которых может достигать нескольких десятков миллиампер.

Пожалуй, более простым и доступным ускорителем электронов до энергии 10–30 МэВ в настоящее время является бетатрон. Ускоряются электроны в бетатроне под действием вихревого электрического поля, индуцируемого переменным магнитным полем в вакуумной ускорительной камере. Источник электронов – инжектор, на анод которого в определенный момент времени подается короткий импульс высокого напряжения, при этом в камеру впрыскиваются электроны. Под действием вихревого электрического поля электроны начинают вращаться по окружности с определенным радиусом, все время увеличивая свою энергию. Энергия электронов увеличивается до тех пор, пока нарастает магнитное поле. В конце ускоряющего периода электроны сбрасываются с орбиты. Пучок ускоренных электронов при этом попадает на мишень, которая обычно прикрепляется к тыльной стороне инжектора. При взаимодействии электронов с веществом мишени возникает тормозное излучение. С помощью бетатрона легко получают тормозное излучение в области 10–30 МэВ, при этом, регулируя момент сброса электронов, можно плавно менять максимальную энергию тормозного излучения.

В целом бетатрон является удобной установкой для получения интенсивных пучков жесткого  $\gamma$ -излучения. Бетатрон экономичен и прост в обращении. За последнее время бетатроны нашли широкое применение в медицине и промышленности. Что касается активационного анализа, то бетатроны здесь пока что имеют ограниченное применение. Основным препятствием для этого, по-видимому, является недостаточно высокая интенсивность тормозного излучения, получаемая от имеющихся в настоящее время бетатронов.

Следует вкратце упомянуть микротрон. В микротроне электроны ускоряются высокочастотным электрическим полем в однородном и постоянном магнитном поле. Движение электронов в вакуумной камере микротрона происходит по окружностям, имеющим общую точку касания, в которой располагается ускоряющий резонатор. При каждом прохождении через резонатор электроны получают приращение энергии и переходят на следующую орбиту, с большим радиусом. Электроны, ускоренные до заданной энергии, выводятся через специальный канал.

Микротрон – ускоритель электронов на средние энергии (5–50 МэВ), т. е. он перекрывает приблизительно ту же самую область энергий, что и бетатрон. Однако по сравнению с последним микротрон – более компактный и эффективный ускоритель. Но основное преимущество микротрона заключается в значительно более высокой интенсивности излучения.

## **МЕТОДЫ ФОТОАКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА**

---

### **Фотовозбуждение изомерных уровней**

При облучении  $\gamma$ -квантами некоторые стабильные ядра по реакции  $A(\gamma, \gamma')A^*$  переходят в метастабильное состояние, имеющее достаточно большой период полураспада. В большинстве случаев метастабильные или изомерные уровни имеют энергию в области 0,1–1 МэВ. Однако известно, что прямое возбуждение изомерных уровней электромагнитным излучением невозможно. Метастабильное состояние может быть получено при возбуждении ядра до некоторого уровня активации, пре-

вышающего изомерный. При последующем распаде возбужденного ядра возможен частичный или полный переход на изомерный уровень. Распад изомера происходит путем испускания  $\gamma$ -излучения соответствующей энергии. Некоторой особенностью распада изомеров является то, что их  $\gamma$ -излучение обычно сильно конвертировано, в результате чего возникают монохроматические электроны конверсии. При этом необходимо отметить, что процесс восстановления электронной оболочки атома сопровождается испусканием характеристического рентгеновского излучения.

Известно, что имеется 36 стабильных ядер, принадлежащих 24 элементам, которые имеют изомерные состояния с периодом полураспада больше 1 сек. В таблице 2.1 приведен список изомеров, возбуждаемых с помощью фотоактивации при облучении не более 1 часа и имеющих при этом достаточно высокую удельную активность  $I > 50$  имп/(мин·г).

Таблица 2.1. Чувствительность определения некоторых элементов по реакции ( $\gamma$ ,  $\gamma'$ )

Элемент	Изомер	$T_{1/2}$	$E_\gamma$ , кэВ	Удельная активность, $\cdot 10^3$ имп/(мин·г)	Чувствительность, мг
1	2	3	4	5	6
Se	$^{77m}\text{Se}$	17,5 с	160	140	3,3
Sr	$^{87m}\text{Sr}$	2,8 час	388	10	3,2
Y	$^{89m}\text{Y}$	16,1 с	913	6	77
Rh	$^{103m}\text{Rh}$	56 мин	40	0,8	62
1	2	3	4	5	6
Ag	$^{107m}\text{Ag}$	44 с	94	100	3
	$^{109m}\text{Ag}$	39 с	87	-	-
Cd	$^{111m}\text{Cd}$	49 мин	247	65	33
			150	-	-
In	$^{115m}\text{In}$	4,5 час	335	150	0,21
Ba	$^{137m}\text{Ba}$	2,6 мин	661	0	200
Er	$^{167m}\text{Er}$	2,5 с	210	300	10
Lu	$^{176m}\text{Lu}$	3,7 час	89	5	6,4
Hf	$^{179m}\text{Hf}$	19 с	379	4000	1,3
			217	-	-
			164	-	-
Ir	$^{191m}\text{Ir}$	4,5 с	129	1000	43
Pt	$^{195m}\text{Pt}$	4,1 дня	130	0,5	64
Au	$^{197m}\text{Au}$	7,2 с	279	400	2,5
			130	-	-
Hg	$^{199m}\text{Hg}$	44 мин	368	2	37
			159	-	-

Активность измеряли с помощью сцинтилляционного счетчика с колодцем, в который помещали облученный образец.

Из данных таблицы 2.1 следует, что фотоактивацию ядер можно применить для определения некоторых элементов с довольно хорошей чувствительностью. Поскольку ряд элементов имеет период полураспада всего несколько секунд, то максимальная чувствительность для них может быть достигнута только при обеспечении быстрой транспортировки образца на измерение. Тем не менее метод фотоактивационного анализа с возбуждением изомерных уровней вследствие ограниченного числа активирующихся элементов, больших различий периодов полураспада и энергий  $\gamma$ -излучения образующихся изомеров весьма специфичен и может быть основой быстрых и надежных инструментальных методов определения этих элементов.

## Фотонейтронный метод

В результате реакции ( $\gamma, n$ ) образуется поток нейтронов, интенсивность которого пропорциональна содержанию ядер, принимающих участие в реакции. Возникший поток нейтронов, обычно небольшой по интенсивности, с помощью современных методов ядерной физики можно надежно измерить на фоне более интенсивного  $\gamma$ -излучения. Метод, в основе которого лежит измерение интенсивности потока нейтронов, образующегося при облучении анализируемых образцов потоком  $\gamma$ -квантов, получил название «фотонейтронный». Для большинства элементов фотонейтронный метод не обладает высокой избирательностью, так как при достаточно большой энергии у квантов реакция ( $\gamma, n$ ) протекает практически на ядрах всех элементов, причем в подавляющем числе случаев пороги реакций очень близки. Однако имеется несколько элементов, изотопы которых имеют небольшую величину энергии связи нейтрона. Список этих элементов и пороги реакции ( $\gamma, n$ ) приведены в таблице 2.2.

Таблица 2. 2. Изотопы с наименьшей величиной порога реакции ( $\gamma, n$ )

Изотоп	Содержание изотопа, %	Порог реакции, МэВ
$^9\text{Be}$	100	1,67
$^2\text{H}$	0,015	2,23
$^{17}\text{O}$	0,037	4,14
$^{13}\text{C}$	1,108	4,95
$^6\text{Li}$	7,58	5,36

Из таблицы 2.2 видно, что  $^9\text{Be}$  и  $^2\text{H}$  имеют самое маленькое значение порога ( $\gamma, n$ )-реакции. По этой причине фотонейтронному методу определения бериллия и дейтерия при использовании источника с энергией  $\gamma$ -излучения в области 2–4 МэВ не мешает присутствие в пробе любых других элементов и метод является для них исключительно специфичным. С другой стороны, низкий порог реакции позволяет использовать радиоактивные элементы, испускающие жесткое  $\gamma$ -излучение.

Наибольшее применение фотонейтронный метод получил для определения бериллия. В этом случае в качестве источника  $\gamma$ -излучения обычно используется  $^{124}\text{Sb}$ , а для регистрации потока нейтронов – пропорциональные борные или сцинтилляционные счетчики. Фотонейтронный метод определения бериллия имеет высокую чувствительность; при источнике  $^{124}\text{Sb}$  активностью 100 мКюри и весе пробы 100 г чувствительность составляет  $(1-2) \cdot 10^{-4} \%$  Be. В целом метод очень прост, быстр и дает хорошую точность. Мешают анализам элементы с большими сечениями поглощения нейтронов (Cd, В и др.). Применение кадмиевого фильтра позволяет полностью устранить влияние этих элементов на результаты определений, но за счет некоторой потери чувствительности (на 25–30 %).

## Гамма-активационный метод

Этот метод основывается на измерении излучения радиоактивных изотопов, образующихся в процессе фотоядерных реакций. Наибольшее практическое применение для этих целей находит реакция ( $\gamma, n$ ).

По сравнению с нейтронным активационным анализом на тепловых нейтронах  $\gamma$ -активационный метод имеет обычно меньшую чувствительность (примерно до  $10^{-5} \%$ ). Это обусловлено недостаточно большой мощностью источников  $\gamma$ -излучения и небольшими величинами сечений фотоядерных реакций. Поэтому основными направлениями развития  $\gamma$ -активационного метода являются определение элементов, которые неблагоприятны для определения нейтронным активационным анализом на тепловых нейтронах, и создание экспрессных инструментальных методов анализа.

С первым направлением связана разработка методов определения некоторых легких элементов, главным образом кислорода, углерода и азота. Содержание кислорода определяли в органических соединениях, некоторых полупроводниковых материалах и металлах с помощью облучения внешним пучком тормозного излучения бетатрона. При этом по реакции  $^{16}\text{O}(\gamma, n)^{15}\text{O}$  образуется радиоактивный изотоп  $^{15}\text{O}$  с периодом полураспада 2,02 мин. Полученный предел чувствительности определения оказался равным примерно 0,1 %.

Однако во многих случаях требуется определение кислорода с более высокой чувствительностью. Особенно это важно для производства жаропрочных сплавов и некоторых металлов, так как присутствие кислорода в небольших количествах оказывает сильное влияние на их физико-химические свойства. Для многих чистых металлов необходим метод контроля содержания кислорода с чувствительностью до  $1 \cdot 10^{-4} \%$ . Поэтому разработке методов  $\gamma$ -активационного определения кислорода уделяется большое внимание.

Так, для  $\gamma$ -активационного определения кислорода и углерода в бериллии используют тормозное излучение линейного ускорителя электронов на 40 МэВ. Метод состоит в облучении образца, быстром перемещении на измерение и регистрации аннигиляционного излучения с помощью двух сцинтилляционных счетчиков, включенных на совпадения. С помощью двух пересчетных устройств, включаемых попеременно через 30 сек., снимали кривую распада активности образца. Идентификацию примесей проводили по периодам полураспада активностей, обнаруженных на кривой распада. Обычно разложение кривых распада облученных образцов бериллия показывало наличие активностей кислорода ( $T_{1/2} = 2,1$  мин.), меди, азота и железа ( $T_{1/2} = 10$  мин.) и углерода ( $T_{1/2} = 20$  мин.). Когда содержание в пробе других примесей мало, чувствительность определения кислорода составляла  $10^{-4} \%$ .



## ГЛАВА 3. АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

В качестве бомбардирующих частиц можно также использовать ядра различных элементов, имеющих необходимую энергию. Практическое применение в активационном анализе получили ядра изотопов водорода и гелия: протоны  $p$ , дейтроны  $d$ , тритоны  ${}^3\text{H}$ , гелий-3 ( ${}^3\text{He}$ ) и  $\alpha$ -частицы. Под действием этих частиц облучаемые ядра испытывают многообразные ядерные превращения, специфичные для каждой бомбардирующей частицы.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ С ВЕЩЕСТВОМ

По сравнению с другими методами активационного анализа облучение заряженными частицами имеет свои характерные особенности, которые обусловлены наличием у ядер потенциального барьера, затрудняющего проникновение заряженных частиц в ядро, и очень сильным взаимодействием заряженных частиц с электронными оболочками атомов при их прохождении через вещество.

Последняя особенность приводит к тому, что заряженные частицы, проходя через вещество, быстро теряют свою энергию на ионизацию и возбуждение атомов. При этом, поскольку масса заряженной частицы много больше массы электрона, а начальная энергия много больше энергии, теряемой в одном акте взаимодействия, то однородные заряженные частицы одинаковой энергии проходят в веществе примерно одинаковый путь, практически не отклоняясь от первоначального направления. Таким образом, величина пробега заряженной частицы в веществе пропорциональна ее начальной энергии.

Наиболее полно изучены пробеги заряженных частиц в воздухе. Для  $\alpha$ -частиц получена эмпирическая зависимость пробега от начальной скорости

$$R_\alpha \approx k \cdot v^3,$$

где  $R_\alpha$  – средний пробег  $\alpha$ -частицы в воздухе;  $v$  – начальная скорость;  $k$  – коэффициент пропорциональности.

Для других заряженных частиц пробег в воздухе для одной и той же начальной скорости можно найти из соотношения

$$R_x = \frac{m_\alpha}{z^3} \cdot R_\alpha,$$

где  $m_\alpha$  – массовое число частицы;  $z$  – ее заряд.

Таким образом, пробег протонов равен пробегу  $\alpha$ -частиц, пробег дейтронов вдвое больше и т. д. Пробег заряженных частиц в других веществах может быть приближенно (с точностью  $\pm 10\%$ ) вычислен из эмпирической формулы

$$R'_x = 3,2 \cdot 10^{-4} \frac{R_x}{d \sqrt{M_s}},$$

где  $M_s$  – среднее массовое число вещества;  $d$  – плотность,  $\text{г/см}^3$ ;  $R_x$  – пробег в воздухе,  $\text{см}$ .

Из этого уравнения следует, что пробег заряженной частицы сильно зависит от плотности и состава облучаемого материала. Соответствующие расчеты показывают, что пробег заряженных частиц с энергией в несколько мегаэлектронвольт в твердом веществе очень мал и измеряется микронами.

Чтобы преодолеть потенциальный барьер ядра и вызвать ядерную реакцию, заряженная частица должна иметь определенную кинетическую энергию. Хотя заряженная частица может проникнуть в ядро и при энергии меньшей, чем высота потенциального барьера, в результате так называемого туннельного перехода, но вероятность такого события обычно мала и быстро падает с уменьшением энергии бомбардирующих частиц. Из-за потенциального барьера все ядерные реакции, протекающие под действием заряженных частиц, являются пороговыми. Высота потенциального барьера зависит как от заряда ядра  $Z$ , так и заряда бомбардирующей частицы  $z$  и может быть вычислена как энергия (в мегаэлектронвольтах) кулоновского взаимодействия обоих зарядов на расстоянии, равном радиусу ядра:

$$U = 0,96 \cdot z \cdot Z \cdot M_j^{-1/3},$$

где  $M_j$  – массовое число ядра.

Для заряженных частиц ход зависимости сечения реакции от энергии бомбардирующих частиц имеет общий характер.

При низкой энергии бомбардирующих частиц кулоновский барьер препятствует их проникновению в ядро и сечение мало. С ростом энергии частиц кулоновский барьер становится все более проницаемым и соответственно увеличивается сечение, достигая максимума при энергии частиц, примерно равной величине потенциального барьера. При дальнейшем увеличении энергии частиц сечение данной реакции уменьшается из-за появления конкурирующих ядерных реакций, которые становятся энергетически возможными.

В реальных условиях такой плавный ход кривой возбуждения часто нарушается резонансными пиками, в области которых отмечается сильное увеличение сечений. Большинство реакций, представляющих интерес для активационного анализа, имеет величину сечения порядка 0,001–1 барн.

Общее свойство методов облучения заряженными частицами – одновременное протекание нескольких ядерных реакций, в результате которых получаются различные продукты. Это явление весьма неблагоприятно, так как увеличивает количество радиоактивных изотопов, создает нежелательные помехи для определения исследуемых элементов и усложняет ход активационного анализа.

Так, под действием протонов средней энергии возможно протекание следующих ядерных реакций:

$$A_Z^M(p,\gamma)A_{Z+1}^{M+1}; A_Z^M(p,n)A_{Z+1}^M; A_Z^M(p,2n)A_{Z+1}^{M-1}; A(p,d)A_Z^{M-1}; A_Z^M(p,\alpha)A_{Z-1}^{M-1}.$$

Если при этом учесть, что все перечисленные реакции протекают на одном изотопе, а многие элементы состоят из нескольких изотопов, то становится ясно, что при облучении многоизотопных элементов количество протекающих реакций будет довольно велико.

Правда, в реальных условиях количество образующихся радиоактивных изотопов обычно оказывается меньше, чем число возможных ядерных реакций. Прежде всего это связано с тем, что в результате некоторых ядерных реакций образуются стабильные изотопы. С другой стороны, в конкретных условиях наибольший выход на каждом изотопе имеют обычно одна или две ядерные реакции. Некоторые ядерные реакции дают короткоживущие продукты, успевающие полностью распасться к моменту измерения. Все это сокращает количество радиоактивных изотопов, которые могут оказать влияние на конечный результат. Тем не менее число радиоактивных изотопов, образующихся при облучении заряженными частицами достаточно большой энергии многоизотопных элементов, оказывается все же довольно значительным, что сильно затрудняет идентификацию, разделение и количественное определение элементов.

Быстрая потеря энергии при прохождении в веществе и резкая зависимость сечения реакций от энергии частиц очень усложняют расчеты уровня наведенной активности в образце и таким образом сильно затрудняют определение теоретической чувствительности и применение абсолютного метода. Действительно, при облучении заряженными частицами активность определяемого элемента, содержащаяся в очень тонком слое образца, в котором не происходит заметной потери энергии частиц, дается уравнением

$$dA = F \cdot n_x \cdot \sigma(E) \cdot g \cdot dx,$$

где  $dA$  – наведенная активность, распад/с;  $F$  – поток частиц, частиц/с;  $n_x$  – концентрация атомов определяемого элемента в мишени, атом/мг;  $\sigma(E)$  – зависимость сечения реакции от энергии заряженных частиц (функция возбуждения);  $g$  – фактор насыщения  $(1 - e^{-\lambda t})$ ;  $dx$  – толщина слоя, мг/(см<sup>2</sup>).

Потери энергии при прохождении через вещество для частиц нерелятивистских скоростей даются уравнением

$$\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^2 z^2}{E} N Z \frac{4E}{I_{cp}},$$

где  $e$  – заряд электрона;  $E$  – энергия частицы;  $z$  – заряд частицы;  $Z$  – заряд ядер вещества;  $N$  – число атомов в 1 см<sup>3</sup> вещества;  $I_{cp}$  – средняя энергия возбуждения атома.

Поскольку использовать абсолютный метод из-за трудности определения некоторых параметров сложно, то обычно применяют относительный метод. При активационном анализе с помощью заряженных частиц относительный метод можно осуществить в двух вариантах – облучение тонкой или толстой мишени.

Когда исследуемый образец и стандарт оказываются тонкими, так что потери энергии частиц в них ничтожны, а облучение и измерение активности проводится в одинаковых условиях, то расчет концентрации определяемого элемента проводится из соотношения

$$\frac{A_x}{A_{cm}} = \frac{n_x}{n_{cm}}.$$

А если используется метод толстого слоя, толщина которого больше пробега заряженных частиц в веществе образца, то выражение для вычисления конечного результата оказывается сложнее:

$$\frac{A_x}{A_{cm}} = \frac{n_x}{n_{cm}} \cdot \frac{\sum (NZ)_x}{\sum (NZ)_{cm}} \cdot \frac{\ln\left(\frac{4E_{cp}}{I_{cp}}\right)_{cm}}{\ln\left(\frac{4E_{cp}}{I_{cp}}\right)_x}.$$

Конечно, если анализируемый образец и стандарт имеют строго одинаковый химический состав, то выражение упрощается и оказывается таким же, как и для метода тонкого слоя. Однако получить образец и стандарт одинакового химического состава можно далеко не всегда. Когда наблюдается сильное различие в составе образца и стандарта, то требуется ввести поправку, что не всегда просто.

Чтобы избежать необходимости введения поправок и упростить методику активационного анализа с заряженными частицами при облучении толстых мишеней, было предложено ввести величину, которую они называли средним сечением:

$$\bar{\sigma} = \frac{\int_0^R \sigma(x) dx}{\int_0^R dx} = \frac{\sigma_{инт}}{R},$$

где  $\sigma(x)$  – функция изменения сечения с глубиной слоя;  $R$  – величина пробега заряженных частиц определенной энергии в веществе мишени<sup>1</sup>;  $\sigma_{инт}$  – интегральное сечение данной реакции.

Величина  $\sigma$  очень слабо зависит от материала облучаемой мишени и является практически постоянной величиной для данной ядерной реакции и определенной энергии заряженных частиц. Этот вывод был проверен на экспериментальных данных. Результаты проверки показали, что при изменении заряда ядер мишени в диапазоне  $Z = 4-95$  величина  $\sigma$  изменяется только на 8 % и всего на 3 % при изменении заряда в диапазоне  $Z = 4-57$ .

Если воспользоваться величиной  $\bar{\sigma}$ , то интегрирование уравнения дает выражение

$$A_x = F n_x \bar{\sigma} R g.$$

Таким образом, необходимо определить величину  $\bar{\sigma}$  для данной реакции и энергии заряженных частиц на каком-либо одном веществе с тем, чтобы, зная только пробеги заряженных частиц, можно было бы рассчитать наведенную активность в любой другой матрице.

Тот факт, что среднее сечение почти независимо от свойств вещества мишени, дает возможность без затруднений использовать относительный метод и в случае толстых мишеней. Пробу и стандарт облучают отдельно, но при постоянной энергии заряженных частиц. Химическая форма пробы и стандарта может быть различной, но при этом желательно, чтобы основные компоненты в обеих мишенях имели по возможности близкие атомные номера. После облучения в течение одинакового времени искомую концентрацию можно рассчитать из соотношения

$$\frac{A_x}{A} = \frac{n_x F_x R_x}{n_{cm} F_{cm} R_{cm}}.$$

Поток заряженных частиц в каждом облучении определяется с помощью калиброванного цилиндра Фарадея, а пробеги находят из соответствующих таблиц.

Зная среднее сечение для данной ядерной реакции, можно сравнительно просто рассчитать чувствительность определения элемента в любой матрице. Если обозначим минимальную активность  $A_{мин}$ , то чувствительность рассчитывается из соотношения

$$S = \frac{A_{мин} M}{\sigma R F \cdot 6,02 \cdot 10^{14}},$$

где  $M$  – атомный вес определяемого элемента;  $S$  – чувствительность, части на миллиард ( $10^{-7} \%$ );

Для активационного анализа с использованием заряженных частиц значительное затруднение часто создает выделение большого количества тепла при облучении мишени достаточно интенсив-

<sup>1</sup> В эндонергетических реакциях используется не полный пробег, а пробег в веществе до пороговой энергии реакции  $R' = R - R_{пор}$ .

ными потоками частиц. Количество тепла, выделяющегося на мишенях при облучении с помощью ускорителей, достигает нескольких киловатт. Выделившееся тепло может разрушить образец или привести к частичной потере вещества. Поэтому успешно облучать интенсивными потоками заряженных частиц можно в основном тугоплавкие материалы.

Круг материалов, которые можно облучать в ускорителях, расширяется, если охлаждать мишень проточной водой или использовать вращающиеся мишени. Тем не менее активацию заряженными частицами нельзя применять для легкоплавких или термически нестойких материалов, например органических. Для облучения этих материалов приходится уменьшать поток заряженных частиц, что вызывает соответствующую потерю чувствительности.

## ИСТОЧНИКИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

### Радиоактивные источники и ядерные реакции

Хорошо известно, что единственным типом тяжелых заряженных частиц, испускаемых при распаде радиоактивных элементов, являются  $\alpha$ -частицы. Этот тип распада характерен для многих радиоактивных изотопов самых тяжелых элементов.

Энергия  $\alpha$ -излучения радиоактивных изотопов в общем невелика и лежит в интервале 4–9 МэВ. Из имеющихся  $\alpha$ -излучателей наибольшее практическое применение получил  $^{210}\text{Po}$ .

Полониевые  $\alpha$ -источники изготавливают, нанося тонкий слой  $^{210}\text{Po}$  на металлический диск. Чтобы избежать потерь  $^{210}\text{Po}$  путем агрегатной отдачи, источник сверху покрывают тонкой пленкой, что несколько уменьшает энергию  $\alpha$ -частиц. Источники  $^{210}\text{Po}$  изготавливают с активностью в интервале 0,1–1 Ки. Как известно, недостаток полониевого источника заключается в относительно небольшом периоде полураспада. Хорошим источником  $\alpha$ -излучения является достаточно долгоживущий  $^{241}\text{Am}$ , который можно успешно применять для активационного анализа.

Заряженные частицы можно получить также в результате различных ядерных реакций. Естественно, что наибольший интерес представляют ядерные реакции, которые дают заряженные частицы при облучении потоками тепловых нейтронов, так как в этом случае вследствие исключительно высоких потоков нейтронов и сечений соответствующих реакций можно получить высокий выход заряженных частиц. Из таких реакций практическое применение нашла реакция  $^8\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ .

Чтобы использовать тритоны, получаемые при этой реакции для активационного анализа анализируемый образец в виде тонкоизмельченного порошка тщательно смешивают с порошкообразной литиевой солью. В результате каждая частица анализируемого материала оказывается окруженной частицами соли, которые при облучении в реакторе становятся источниками тритонов. Поскольку пробег тритонов такой энергии в твердых веществах составляет примерно 20–30 мкм, то и размеры частиц анализируемого материала не должны превышать удвоенной величины пробега.

Источником заряженных частиц могут быть также упругие столкновения быстрых нейтронов с ядрами некоторых легких элементов. Доля уносимой ядром энергии нейтрона уменьшается с увеличением массы ядра и угла столкновения. Наибольшую энергию быстрый нейтрон передает протону при лобовом столкновении, в этом случае энергия протона отдачи оказывается равной начальной энергии нейтрона. Таким образом, облучая водородсодержащее соединение быстрыми нейтронами в реакторе, можно получить поток протонов отдачи со сплошным энергетическим спектром, простирающимся до максимальной энергии нейтронов деления.

Число протонов отдачи, образующихся в  $1\text{ см}^3$  вещества за 1 сек., определяется уравнением

$$N_p = \int_0^{\infty} n_p \sigma_s(E) f_n(E) dE,$$

где  $N_p$  – число протонов отдачи;  $n_p$  – плотность протонов в веществе;  $\sigma_s(E)$  – сечение упругого рассеяния;  $f_n(E)$  – поток нейтронов.

Сечение упругого рассеяния уменьшается с ростом энергии нейтронов и для нейтронов в области энергий 1–20 МэВ падает с 6 до 0,5 барна, так как потери энергии протонами отдачи в облучаемом веществе пропорциональны числу электронов в  $1\text{ см}^3$  –  $n_e$ , то поток протонов  $f_p$  пропорционален отношению  $n_p/n_e$ . Это означает, что поток протонов будет заметно изменяться от одного водо-

родсодержащего вещества к другому. Однако, зная отношение  $n_p/n_e$  для веществ, это различие можно учесть:

$$\frac{f'_p}{f''_p} = \frac{n'_p/n'_e}{n''_p/n''_e}.$$

## Ускорители

В ядерной физике для ускорения тяжелых заряженных частиц в области энергий 0,1–30 МэВ используют электростатические ускорители, линейные ускорители и циклотроны. Из них наибольшее применение в исследованиях по активационному анализу нашел циклотрон.

Циклотрон – резонансный ускоритель. Ионы увеличивают свою энергию при многократном ускорении, двигаясь в постоянном магнитном поле в резонанс с переменным электрическим полем высокой частоты. Магнитное поле, в котором находится ускорительная камера, заставляет ионы двигаться по окружности, радиус которой тем больше, чем выше скорость ионов. По достижении необходимой энергии ионы попадают на мишень, расположенную внутри ускорительной камеры (внутренняя мишень).

Пучок ионов может быть также выведен из камеры циклотрона с помощью отклоняющего электрода, на который подается высокий отрицательный потенциал. Под действием электрического поля ускоренный пучок ионов изменяет свою траекторию, выходит из камеры через окошко, закрытое тонкой фольгой, и попадает на мишень (внешняя мишень). Облучение с помощью внешней мишени больше подходит для активационного анализа, так как в этом случае более просто решается вопрос об охлаждении облучаемых образцов и они легко извлекаются после облучения. Излучение циклотрона – импульсное. Средняя величина ионного тока достигает нескольких сотен микроампер или даже нескольких миллиампер ( $10^{15}$ – $10^{16}$  частиц/с). Хорошо сфокусированный пучок ионов имеет радиус  $\sim 0,5$  см. Энергия заряженных частиц, получаемых на циклотроне, обычно лежит в области 10–50 МэВ.

Циклотрон – весьма сложная и дорогая установка, требующая специально оборудованного помещения и квалифицированного обслуживающего персонала. При всем этом циклотрон по сравнению с атомным реактором имеет очень малую производительность, так как весьма ограниченное число образцов можно облучить одновременно. Все это вместе взятое препятствует широкому использованию циклотрона для активационного анализа.

## МЕТОДЫ АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

По-видимому, наиболее подходящая основа для классификации методов активационного анализа с помощью заряженных частиц – тип используемой бомбардирующей частицы, от которой зависят наиболее характерные ядерные реакции и особенности каждого метода.

### Облучение протонами

Протоны могут вызвать ядерные реакции типов  $(p, \gamma)$ ,  $(p, n)$ ,  $(p, 2n)$ ,  $(p, d)$ ,  $(p, \alpha)$  и др. Из них наибольшее значение для активационного анализа приобрели реакции  $(p, \gamma)$ ,  $(p, n)$  и  $(p, \alpha)$ .

В результате реакции  $(p, \gamma)$  образуется ядро с зарядом на единицу больше исходного, конечное ядро довольно часто оказывается стабильным. Для этого типа реакций очень характерны резко выраженные резонансы. Сечение реакции  $(p, \gamma)$  обычно мало для всех элементов.

По реакции  $(p, n)$  образуется изобар исходного ядра, который, как правило, радиоактивен и вследствие позитронного распада переходит в исходное ядро. Из-за различия масс протона и нейтрона эти реакции также эндонергетичны. Для реакций  $(p, n)$  характерны высокие сечения. По реакции  $(p, \alpha)$  образуются ядра с зарядом на единицу меньше, очень часто они оказываются стабильными. Сечения реакций  $(p, \alpha)$  имеют высокие значения для легких ядер и уменьшаются для тяжелых.

В таблице 3.1 приведены некоторые случаи применения протонов для целей активационного анализа.

Таблица 3.1. Применение протонов для активационного анализа

Определяемый элемент	Матрица	Реакция	Чувствительность, %
C	Железо	$^{12}\text{C}(p, \gamma)^{13}\text{N}$	$3 \cdot 10^{-4}$
B	Кремний	$^{11}\text{B}(p, n)^{12}\text{C}$	$10^{-7}$
O	Алюминий	$^{18}\text{O}(p, \alpha)^{18}\text{F}$	-
F	Опаловое стекло	$^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$	3
Nb	Тантал	$^{93}\text{Nb}(p, n)^{93\text{m}}\text{Mo}$	$10^{-5}$

### Облучение дейтронами

Под действием дейтронов возможно протекание реакций  $(d, p)$ ,  $(d, n)$ ,  $(d, \alpha)$ ,  $(d, 2n)$ ,  $(d, t)$  и др. Известно, что энергия связи нуклонов в дейтроне мала – лишь 2,2 МэВ, в то время как средняя энергия связи нуклона в более тяжелых ядрах равна примерно 8 МэВ. Поэтому ядерные превращения, вызываемые дейтронами, всегда сильно экзоэнергетичны и часто наступают уже при относительно низкой энергии дейтронов.

Исследование ядерных реакций под действием дейтронов показало, что реакция  $(d, p)$  имеет обычно более низкий порог, чем остальные реакции. Это обусловлено особым характером взаимодействия дейтронов с ядрами. При приближении к ядру дейтрон попадает в его кулоновское поле, которое, не действуя на нейтрон, отталкивает протон. А так как расстояние между нуклонами в дейтроне велико, то нейтрон может проникнуть в ядро раньше, чем протон преодолит потенциальный барьер. При этом произойдет развал дейтрона, и если дейтрон имел небольшую энергию, то протон из-за кулоновского отталкивания не сможет проникнуть внутрь ядра. Такой механизм ядерной реакции получил название реакции «срыва».

Реакция  $(d, p)$  является основной при энергиях дейтронов порядка нескольких мегаэлектрон-вольт. Нетрудно видеть, что в ее результате образуются те же радиоактивные изотопы, что и по реакции  $(n, \gamma)$ . С ростом энергии дейтронов начинают играть важную роль другие ядерные реакции.

Первое применение дейтронов для активационного анализа относится к 1938 г., когда Г. Т. Сиборг и Дж. Дж. Ливингуд разработали методику определения примеси галлия в железе с помощью реакций  $^{69}\text{Ga}(d, p)^{70}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}(d, p)^{72}\text{Ga}$ . Была получена чувствительность  $6 \cdot 10^{-4}$  %.

15 МэВ дейтроны были использованы для определения малых количеств углерода в чистой двуокиси кремния. Для облучений использовали внешнюю мишень циклотрона, охлаждаемую водой. Оказалось возможным обнаружить примерно 0,001 % углерода.

Реакцию  $^{23}\text{Na}(d, p)^{24}\text{Na}$  использовали для нахождения поверхностной концентрации натрия в образцах стекла, их облучали дейтронами с энергией 1,4 МэВ. Имеется также ряд работ, в которых дейтроны использовали для определения углерода, азота, серы и кремния.

### Облучение тритием

Ядерные реакции под действием трития изучены слабо. Единственным примером использования ядер трития в активационном анализе является метод с использованием сопряженных ядерных реакций –  $^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$  и  $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ . Так как потенциальный барьер ядра равен 3,2 МэВ, а энергия ядер трития составляет 2,7 МэВ, то последняя реакция имеет высокое сечение ( $\sigma = 0,5$  барн). Этот метод можно применять для определения кислорода или лития.

С помощью этого метода определяли кислород в бериллии и арсениде галлия. Нижний предел чувствительности определения бериллия был равен 0,1–0,2 %, а в арсениде галлия –  $7 \cdot 10^{-9}$  г.

### Облучение ядрами гелия-3

Были предложен метода быстрого и простого способа определения кислорода в тории, бериллии и некоторых других материалах.

Ядра  $^3\text{He}$  способны вызывать разнообразные ядерные реакции:  $(\text{He}^3, n)$ ;  $(^3\text{He}, p)$ ;  $(^3\text{He}, 2n)$ ;  $(^3\text{He}, 2\alpha)$ ;  $(^3\text{He}, \alpha)$  и т. д. Из-за низкой энергии связи нуклонов в ядре  $\text{He}^3$  многие ядерные реакции,

которые им индуцируются, являются экзоэнергетическими. В результате реакции  ${}^3\text{He}$  с ядрами элементов обычно образуются нейтронодефицитные радиоактивные изотопы, являющиеся позитронными излучателями.

Для избирательного определения легких элементов применяют ионы  ${}^3\text{He}$  небольшой энергии. Например, ядра  ${}^3\text{He}$  с энергией 8 МэВ способны производить ядерные реакции только на элементах с  $Z < 20$ , так как уже у Ca ( $Z < 20$ ) кулоновский барьер равен примерно 8 МэВ.

### Облучение $\alpha$ -частицами

Для  $\alpha$ -частиц относительно небольшой энергии характерны реакции типа  $(\alpha, n)$ ,  $(\alpha, p)$  и  $(\alpha, \gamma)$ . С увеличением энергии  $\alpha$ -частиц становятся возможными более сложные ядерные реакции. Поскольку энергия связи нуклонов в  $\alpha$ -частице велика, то большинство реакций, индуцируемых  $\alpha$ -частицами, эндоэнергетические. Продукты реакции  $(\alpha, p)$ , как правило, стабильны, в то время как по реакции  $(\alpha, n)$  часто образуются радиоактивные изотопы.

Существование потенциального барьера делает активацию элементов с  $Z > 20$  ничтожной. Наибольшую чувствительность метод имеет для элементов бора, фтора, натрия, магния и алюминия. При использовании источника  ${}^{210}\text{Po}$  активностью 160 мКи и измерении активности на счетчике Гейгера–Мюллера эти элементы могут быть определены с чувствительностью  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  г. Облучение  $\alpha$ -частицами  ${}^{210}\text{Po}$  с измерением наведенной активности было использовано для определения бериллия, алюминия и бора в различных объектах.

Для определения ряда элементов также успешно используется регистрация нейтронов, возникающих в результате реакции  $(\alpha, n)$ . Этот метод аналогичен фотонейтронному методу.

## ГЛАВА 4. НЕЙТРОННЫЙ АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Активация элементов при облучении нейтронами позволила создать нейтронный активационный анализ – один из ведущих методов.

Как известно, нейтрон – элементарная частица, не имеющая электрического заряда. Нейтроны и протоны – составные части ядра, в котором они прочно связаны ядерными силами. Отсутствие электрического заряда обуславливает то, что нейтроны не взаимодействуют с электронными оболочками атомов и не отталкиваются кулоновским полем ядра. Поскольку для проникновения нейтрона в ядро нет потенциального барьера, то нейтрон может пересечь границу ядра, даже если он движется с очень маленькой скоростью.

### ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НЕЙТРОНОВ С АТОМНЫМИ ЯДРАМИ

При прохождении через вещество нейтроны испытывают взаимодействия только с ядрами атомов. Эти взаимодействия весьма обширны и разнообразны, и их характер зависит от энергии нейтронов и типа ядра. В зависимости от энергии нейтроны можно подразделить на несколько групп, границы между которыми в некоторой степени являются произвольными:

сверхбыстрые		$E_n >$	20 МэВ;
быстрые	0,5 МэВ	$\leq E_n \leq$	20 МэВ;
промежуточные	0,001 МэВ	$\leq E_n \leq$	0,5 МэВ;
медленные	0,1 эВ	$\leq E_n \leq$	1000 эВ;
тепловые	0,005 эВ	$\leq E_n \leq$	0,1 эВ;
холодные		$E_n \leq$	0,005 эВ.

Сверхбыстрые и холодные нейтроны представляют только специальный интерес и не применяются в активационном анализе. Основные виды взаимодействий нейтронов проявляются при столкновениях с ядрами. В результате столкновения нейтрон может быть просто отклонен в поле ядерных сил или быть захвачен ядром с образованием составного ядра, находящегося в возбужденном состоянии.

В первом процессе, который называется упругим рассеянием, суммарная кинетическая энергия нейтрона и ядра в результате взаимодействия не меняется и ядро остается в основном состоянии. Упругое рассеяние играет очень важную роль в процессе замедления нейтронов, так как нейтроны с высокой энергией постепенно теряют энергию в результате упругих столкновений с ядрами среды.

Второй процесс, связанный с захватом нейтрона ядром, более сложен и может привести к целому ряду ядерных превращений. Если ядром был поглощен нейтрон с кинетической энергией  $E_n$ , то образующееся составное ядро оказывается в возбужденном состоянии, причем энергия возбуждения  $E' = E_n + \varepsilon_{св}$ , где  $\varepsilon_{св}$  – энергия связи нейтрона в составном ядре (энергия отдачи ядра не учитывается, так как она обычно пренебрежимо мала по сравнению с  $\varepsilon_{св}$ ). В зависимости от энергии возбуждения и свойств составного ядра переход в более низкое энергетическое состояние может совершаться путем испускания  $\gamma$ -квантов и ядерных частиц (нейтронов, протонов,  $\alpha$ -частиц и т. д.); иногда поглощение нейтрона может привести к делению ядра.

В соответствии с характером распада составного ядра выделяют следующие процессы:

- а) радиационный захват ( $n, \gamma$ );
- б) расщепление с вылетом заряженных частиц ( $n, p$ ), ( $n, \gamma$ ) и др.;
- в) эмиссия нейтронов ( $n, 2n$ );
- г) деление ядра ( $n, f$ );
- д) неупругое рассеяние ( $n, n'$ ).

Значение каждого из этих процессов для активационного анализа определяется вероятностью его протекания (сечением), наличием достаточно интенсивных источников нейтронов соответствующей энергии, наличием или отсутствием мешающих реакций, а также числом и характеристиками образующихся радиоактивных ядер.



Поскольку в результате захвата нейтрона возможно протекание целого ряда процессов, то суммарное сечение, которое мы обозначим как сечение захвата, будет складываться из парциальных сечений отдельных процессов. Для характеристики вероятности реакций, приводящих к образованию радиоактивных изотопов, часто выделяют сечение активации. Если при облучении моноизотопного элемента протекает единственная реакция, приводящая к образованию радиоактивного изотопа, то сечение захвата должно совпадать с сечением активации.

Сечение захвата зависит от энергии нейтронов, причем ход зависимости в целом является общим для большинства элементов. Наибольшее значение сечения захвата наблюдается для тепловых нейтронов; с ростом энергии нейтронов оно уменьшается. Для медленных нейтронов сечение захвата для большинства изотопов меняется обратно пропорционально скорости нейтрона  $v$ . Такой ход зависимости сечения от энергии нейтронов получил название «закона  $1/v$ ». При дальнейшем увеличении энергии нейтронов сечение захвата продолжает уменьшаться, приближаясь по величине к геометрическому сечению ядра.

Монотонный ход зависимости сечения захвата от энергии нейтронов во многих случаях сильно нарушается при резонансном поглощении нейтронов ядрами. Резонансное поглощение наблюдается в случае, когда энергия возбуждения совпадает с одним из энергетических уровней составного ядра. В области резонанса сечения захвата достигают иногда очень высоких значений. В области медленных нейтронов обычно наблюдаются четко выраженные резонансные пики. По мере роста энергии нейтронов число резонансов увеличивается, расстояние между ними уменьшается и, кроме того, возрастает ширина резонансных уровней. Все это приводит к тому, что при достаточно высокой энергии нейтронов резонансные пики начинают перекрываться, образуя плавную кривую.

При изменении энергии нейтронов меняется и вклад отдельных процессов в сечение захвата. Прежде всего возможность протекания того или иного процесса определяется энергетическими характеристиками. Если данный процесс экзоэнергетичен, то он возможен при любой энергии нейтронов. Эндоэнергетические процессы возможны только при энергии нейтронов, превышающей определенный уровень (порог). Несколько особое место занимают ядерные реакции, сопровождающиеся испусканием заряженных частиц, так как в этом случае необходимо, чтобы энергия возбуждения ядра была достаточной для преодоления заряженной частицей потенциального барьера ядра.

### Радиационный захват

Основной процесс взаимодействия тепловых и медленных нейтронов с ядрами элементов – радиационный захват. В этом процессе образующееся составное ядро переходит в основное состояние путем испускания одного или нескольких  $\gamma$ -квантов. Время жизни составного ядра в случае радиационного захвата равно примерно  $10^{-14}$  сек. При переходе в основное состояние каждый изотоп испускает характерный и обычно сложный спектр  $\gamma$ -излучения, по которому его можно идентифицировать и определить количественно.

В результате реакции  $A_Z^M(n, \gamma)A_Z^{M+1}$  образуется изотоп облучаемого элемента. Хотя часто получающийся изотоп является стабильным, имеется все же значительное число случаев, когда радиационный захват приводит к возникновению радиоактивного изотопа. Практически у всех элементов периодической системы (за исключением  ${}^4\text{He}$ ) по реакции  $(n, \gamma)$  образуются радиоактивные изотопы. Поскольку эти изотопы, как правило, являются нейтроноизбыточными, то они распадаются с испусканием  $\beta^-$ -частицы. Имеется незначительное число случаев, когда получившийся по реакции  $(n, \gamma)$  радиоактивный изотоп испытывает  $\beta^+$ -распад или  $K$ -захват. Иногда при радиационном захвате образуются изомеры.

Для тепловых, медленных и отчасти промежуточных нейтронов реакция  $(n, \gamma)$  является, как правило, преобладающей среди процессов взаимодействия нейтронов с ядрами и вносит наибольший вклад в сечение захвата. В области быстрых нейтронов радиационный захват уже играет незначительную роль и его сечение оказывается малым.

### Реакции $(n, p)$ и $(n, \alpha)$

По реакции  $A_Z^M(n, p)A_{Z-1}^M$  образуется изотоп исходного ядра, который почти всегда является радиоактивным и, будучи нейтроноизбыточным, распадается с испусканием  $\beta^-$ -частицы, превра-

щаяся снова в исходное ядро. Продукты реакции  $A_Z^M(n, \alpha)A_{Z-2}^{M-3}$  также почти во всех случаях являются радиоактивными, испытывающими  $\beta^-$ -распад.

Чтобы заряженная частица могла покинуть ядро, она должна иметь достаточную энергию для преодоления потенциального барьера ядра. Поэтому реакции типа  $(n, p)$  и  $(n, \alpha)$  имеют заметные сечения только при облучении быстрыми нейтронами. Имеется несколько легких элементов, у которых вследствие небольшой величины потенциального барьера протекание реакций  $(n, p)$  и  $(n, \alpha)$  возможно под действием тепловых и медленных нейтронов. Наиболее важные из них приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Реакции  $(n, p)$  и  $(n, \alpha)$ , протекающие под действием тепловых нейтронов

Реакция	$\Theta$ , %	$\sigma$ , барн	Энергия реакции, МэВ	$T_{1/2}$	$E_\beta$ , МэВ
${}^3\text{He}(n, p){}^3\text{H}$	-	5,4	0,764	12,3 года	0,018
${}^{10}\text{B}(n, p){}^{10}\text{Be}$	18,8	0,2	0,227	$2,7 \cdot 10^6$ лет	0,56
${}^{14}\text{N}(n, p){}^{14}\text{C}$	99,64	1,75	0,627	5770 лет	0,155
${}^{33}\text{S}(n, p){}^{33}\text{P}$	0,75	0,015	0,534	25 дней	0,246
${}^{35}\text{Cl}(n, p){}^{35}\text{S}$	75,4	0,19	0,615	87 дня	0,169
${}^{40}\text{K}(n, p){}^{40}\text{Ar}$	0,01	3,8	2,23	Стабильный	-
${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$	7,52	950	4,79	12,3 года	0,018
${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$	18,2	3840	2,79	Стабильный	-
${}^{17}\text{O}(n, \alpha){}^{14}\text{C}$	0,04	0,4	1,82	5770 лет	0,155
${}^{21}\text{Ne}(n, \alpha){}^{18}\text{O}$	0,26	100	0,7	Стабильный	-
${}^{35}\text{Cl}(n, \alpha){}^{32}\text{P}$	75,4	$5 \cdot 10^{-5}$	0,94	14,3 дня	1,71
${}^{54}\text{Fe}(n, \alpha){}^{51}\text{Cr}$	5,84	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,82	27,8 дня	-
${}^{66}\text{Zn}(n, \alpha){}^{63}\text{Ni}$	27,81	$20 \cdot 10^{-6}$	2,28	125 лет	0,067

Как видно из таблицы 4.1, эти реакции в большинстве случаев приводят к образованию стабильных ядер или радиоактивных изотопов с большим периодом полураспада и малой энергией  $\beta$ -излучения. Вследствие этого указанные реакции редко используют для активационного определения этих элементов. В отдельных случаях они могут служить источниками интенсивных потоков заряженных частиц.

При облучении быстрыми нейтронами сечения реакций  $(n, p)$  и  $(n, \alpha)$  имеют для легких и средних ядер более высокие значения, чем для тяжелых, так как в последнем случае эти реакции менее вероятны из-за слабой проницаемости потенциального барьера ядра для испускаемых заряженных частиц. Так, сечения реакций  $(n, p)$  и  $(n, \alpha)$  для легких ядер при энергии нейтронов 14 МэВ составляют десятые доли барна и постепенно уменьшаются до тысячных долей барна для тяжелых ядер.

### Реакция $(n, 2n)$

Реакция типа  $(n, 2n)$  всегда является эндотергической, так как для освобождения из ядра дополнительного нейтрона нужно затратить энергию, превышающую энергию связи нейтрона в ядре. Для большинства ядер порог реакции  $(n, 2n)$  лежит в области 6–12 МэВ.

По реакции  $A_Z^M(n, 2n)A_Z^{M-1}$  образуется нейтронодефицитный изотоп исходного ядра, который часто оказывается радиоактивным и обычно распадается путем позитронного распада. Для нейтронов с энергией 14 МэВ сечение реакции  $(n, 2n)$  возрастает с увеличением атомного номера ядра примерно от 0,01 барн для легких ядер до 1–2 барн для элементов с  $Z > 50$ .

## Деление ядер

Некоторые наиболее тяжелые ядра вследствие возрастания кулоновского отталкивания протонов в них оказываются энергетически неустойчивыми и способными к самопроизвольному или происходящему под воздействием ядерного облучения делению на два осколка. При облучении ядер тепловыми и медленными нейтронами реакция  $(n, f)$  наблюдается только на ядрах  $^{235}\text{U}$  и  $^{233}\text{U}$ . Под действием быстрых нейтронов число ядер, испытывающих деление, увеличивается за счет изотопов урана и тория ( $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$ ).

Осколки, образующиеся при делении этих ядер, являются изотопами многих элементов, находящихся в середине периодической системы примерно от Zn до Gd. Поскольку осколки обычно содержат избыток нейтронов, то они радиоактивны и испускают  $\beta^-$ -частицы.

## Неупругое рассеяние

Неупругое рассеяние  $(n, n')$ , при котором нейтрон отдает часть своей энергии для возбуждения бомбардируемого ядра, может протекать только в том случае, если энергия нейтрона превышает энергию возбуждения одного из уровней ядра. Положение первого возбужденного состояния зависит от атомного номера ядра. У тяжелых ядер неупругое рассеяние наблюдается при энергии нейтронов более 0,6 МэВ, а у легких – выше 1 МэВ. Сечение неупругого рассеяния тоже зависит от атомного номера ядра и энергии нейтронов. Оно возрастает при переходе от легких ядер к тяжелым и с ростом энергии нейтронов. При этом сечение неупругого рассеяния меняется не очень сильно – в пределах 0,6–3 барн. При переходе из возбужденного состояния в основное испускается  $\gamma$ -квант с энергией, характерной для каждого ядра. В очень небольшом числе случаев неупругое рассеяние приводит к образованию изомеров. В целом из-за небольших величин сечений и почти полного отсутствия радиоактивных продуктов неупругое рассеяние мало используют для активационного анализа. Наиболее перспективным направлением оказалось применение неупругого рассеяния нейтронов в ядерной геофизике для определения содержания некоторых элементов в породах.

## ИСТОЧНИКИ НЕЙТРОНОВ

Для каждого облучения требуется источник ионизирующего излучения (ИИИ) с соответствующими характеристиками:

- наличие сопутствующего излучения;
- постоянный или импульсный режим работы;
- энергия испускаемых нейтронов;
- величина выхода нейтронов.

Общепринятой классификации нейтронных источников не существует. Наиболее подходящей является следующая классификация.

### Изотопные нейтронные источники

Нейтроны в изотопных источниках получают при облучении некоторых легких ядер  $\alpha$ -частицами или  $\gamma$ -квантами радиоактивных изотопов. Отсюда и само название – изотопные нейтронные источники. Исторически это были первые нейтронные источники.

Так как все атомы ядра (за исключением ядра атома водорода) имеют в своем составе нейтроны, то в принципе следует ожидать, что при определенных условиях эти ядра могут испускать нейтроны.

Источники  $(\alpha, n)$  представляют собой однородную смесь  $\alpha$ -излучателя с веществом, на ядрах которого происходит реакция образования нейтрона. Второй способ приготовления  $(\alpha, n)$  источников: на подложку поглотителя наносится слой  $\alpha$ -излучателя большой мощности и сверху закрывается слоем поглотителя. Такой источник носит название "сэндвич".

Сечение  $(\alpha, n)$  реакции сильно зависит от энергии  $\alpha$ -частиц. Были рассчитаны удельные выходы нейтронов в зависимости от энергии от  $\alpha$ -частиц. Было найдено, что для получения максималь-

ного выхода при прочих равных условиях предпочтительнее использовать радиоактивные изотопы с наибольшими значениями энергии  $\alpha$ -частиц.

Энергия вылетающих нейтронов определяется энергией  $\alpha$ -излучения и энергией ядерной реакции  $Q$ . Максимальная энергия нейтронного спектра  $E_n^0$  в первом приближении равна

$$E_n^0 = E_\alpha + Q.$$

Так как  $\alpha$ -частица теряет часть своей энергии при прохождении через первое вещество, то всегда энергия нейтронов  $< E_n^0$ . Она зависит также от угла вылета. Максимальную энергию будут иметь нейтроны летящие вперед. С увеличением угла вылета энергия нейтронов уменьшается и спектр нейтронов "размывается". Если воспользоваться законами сохранения энергии и количества движения для частиц, участвующих в реакции, то получим формулу, определяющую зависимость энергии нейтрона  $E_n$  от энергии  $E_\alpha$ , энергии реакции  $Q$ , угла вылета  $\theta$  по отношению к направлению движения  $\alpha$ -частицы и от значений масс  $\alpha$ -частицы ( $m_\alpha$ ), нейтрона ( $m_n$ ) и конечного ядра  $M$ :

$$E_n = -\frac{M}{M+m_n}[(1-\frac{m_\alpha}{M})E_\alpha + Q] + \frac{2}{M+m_n}\sqrt{m_n m_\alpha E_n E_\alpha} \times \cos\theta.$$

Отсюда следует, что даже для тонкой мишени энергия нейтронов различна в зависимости от угла их вылета. Моноэнергетичные нейтроны можно получить только под определенным углом. Как правило, радиоактивное вещество испускает  $\alpha$ -частицы различных энергий, что приводит к дополнительному размытию энергетического спектра нейтронов.

Для каждого нейтронного источника типа ( $\alpha, n$ ) вводят, по аналогии с  $\beta$ -спектром, среднюю энергию нейтрона.

При сферической форме реального источника внешнее нейтронное излучение изотропно. Источники цилиндрической формы дают угловое распределение с осевой симметрией. Нейтроны от плоских источников типа "сэндвич" имеют более сложную угловую анизотропию.

В зависимости от того, какой элемент используется в качестве  $\alpha$ -излучателя и какой элемент подвергается облучению, нейтронный источник носит соответствующее название, например радий-бериллиевый, полоний-борный, плутоний-бериллиевый.

### Источники на основе ускорителей заряженных частиц

В источниках на основе ускорителя заряженных частиц используется реакция образования нейтронов в результате взаимодействия ускоренных протонов, дейтронов,  $\alpha$ -частиц с ядрами, электронные ускорители также применяются для получения нейтронов. В этом случае нейтроны рождаются при фотоядерных реакциях, вызываемых  $\gamma$ -квантами торможения быстрых электронов в веществе.

### Источники спонтанного и вынужденного деления

Источники нейтронов спонтанного деления иногда причисляют к изотонным источникам. Но принимая во внимание специфику спонтанного деления и особенно перспективность его использования в качестве источника нейтронов, целесообразно в общей классификации выделить особое место этому способу получения нейтронов.

Один из важнейших источников нейтронов – процесс деления тяжелых ядер, сопровождающийся испусканием быстрых нейтронов. Спонтанное или самопроизвольное деление осуществляется в отсутствие внешнего воздействия, когда делящееся ядро находится в основном или изомерном состоянии. Чтобы произошло вынужденное деление, необходимо ядру сообщить некоторую дополнительную энергию. Тяжелые ядра нейтронноизбыточны. Одним из таких источников является  $^{252}\text{Cf}$ ,  $T_{1/2} = 2,55$  года.  $1\text{мкг } ^{252}\text{Cf}$  дает  $2,5 \cdot 10^6$  нейтрон/с. Он практически точечный.

### Ядерные реакторы

Ядерные реакторы – мощные источники нейтронов. Работа реактора основана на управляемой ядерной реакции деления тяжелых ядер под действием нейтронов. В результате получается избыточ-

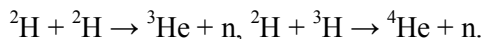
ное количество нейтронов, которое используется для более или менее длительного облучения различных материалов.

## Ядерные взрывы

Отличительная особенность ядерных взрывов – кратковременность их действия. Подавляющее большинство всех реакций, связанных с нейтронами, происходит в этом случае в течение миллионной доли секунды. При ядерном взрыве, как известно, имеет место быстрое выделение чрезвычайно большого количества энергии. Его действие можно характеризовать так называемым тротиловым эквивалентом. Тротил, или тринитротолуол, – бризантное взрывчатое вещество, широко применяемое в военном деле и для взрывных работ в промышленности. Тротиловый эквивалент – это вес тротилового заряда, энергия взрыва которого равна энергии взрыва данного ядерного устройства. Например, энергия, выделяемая при взрыве 1000 т (одной килотонны – 1 кт) тротила, эквивалентна энергии атомного взрыва, использующего цепную реакцию деления  $^{235}\text{U}$ , когда разделилось 56 г этого горючего. Здесь следует иметь в виду, что взрыв реализует только меньшую часть активного вещества, остальная (большая) часть обычно расплывается. Поэтому чтобы получить взрыв в 1 кт, надо потратить значительно большее, чем 56 г, количество  $^{235}\text{U}$  (или  $^{239}\text{Pu}$ ).

Ядерные взрывы могут быть, грубо говоря, трех видов. Может использоваться цепная реакция деления тяжелых ядер, термоядерная реакция синтеза легких ядер и реакция деления природного урана быстрыми нейтронами, образующимися при термоядерной реакции синтеза.

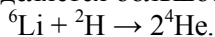
Неуправляемая цепная реакция деления тяжелых ядер представляет собой способ получения нейтронов только в результате деления. Но это не единственный способ получения нейтронов при ядерном взрыве. В противоположность делению тяжелых ядер существуют реакции соединения легких ядер (реакция синтеза), в которых также возникают нейтроны и выделяется большое количество энергии. Примером может служить взаимодействие дейтронов ( $^2\text{H}$ ) с дейтронами и дейтронов с тритием ( $^3\text{H}$ ):



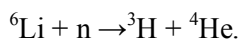
Энергии реакций – 3,3 и 17,6 МэВ соответственно. Они выделяются в виде кинетической энергии разлета нейтрона и легкого изотопа гелия ( $^3\text{He}$ ) в первом случае и нейтрона и  $\alpha$ -частицы ( $^4\text{He}$ ) во втором.

Но чтобы вызвать эти реакции, необходимо сообщить данным ядрам такую начальную кинетическую энергию, при которой они смогут преодолеть силы электростатического отталкивания и слиться друг с другом. Для этого не обязательно, чтобы их энергия относительного движения была выше кулоновского потенциального барьера. Реакция может начаться и за счет туннельного эффекта. Однако все равно смесь взаимодействующих ядер должна быть предварительно разогрета до очень высокой температуры (несколько десятков миллионов градусов). При таких температурах легкие элементы и их химические соединения превращаются в плазму. Это особое состояние вещества, когда большинство молекул и атомов ионизованы и образуют электронно-ядерный газ.

В связи с тем, что синтез легких ядер можно осуществить, «разогревая» их, данные реакции носят название термоядерных. Смесь изотопов водорода – дейтерия и трития – «подогревается» атомным запально-делительным устройством. Поэтому термоядерное устройство не имеет критической массы и его мощность ограничена лишь весом смеси. Очень часто данные изотопы водорода применяют в виде твердого химического соединения с литием. При этом используется литий, обогащенный изотопом  $^6\text{Li}$ , а сами соединения имеют вид  $^6\text{LiH}$ , т. е.  $^6\text{Li}^2\text{H}$  и  $^6\text{Li}^3\text{H}$ . Выбор этого соединения можно считать удачным решением данного вопроса, так как изотоп лития  $^6\text{Li}$  сам принимает участие в термоядерном синтезе. В самом деле, взаимодействие лития с разогретым дейтерием приводит к ядерной реакции, в результате которой выделяется большое количество энергии:



Энергия этой реакции равна 24,4 МэВ. Но параллельно происходит и реакция захвата нейтрона



Потеря нейтрона компенсируется тем, что дополнительно появившееся ядро трития может вновь дать нейтрон по предыдущей реакции. Таким образом, термоядерное устройство представляет собой атомный детонатор, окруженный термоядерным зарядом. Это второй вид устройства, дающего ядерный взрыв. При такой схеме большое количество нейтронов будет уходить через внешнюю границу наружу. Для использования этих нейтронов с целью увеличения мощности взрыва часто приме-

няют оболочку из естественного урана, которая играет роль отражателя и дополнительного количества делящегося вещества. В данном случае ядра  $^{238}\text{U}$  будут делиться под действием быстрых нейтронов, средняя энергия которых превышает порог деления данного изотопа. Следовательно, основными частями термоядерного устройства третьего вида можно считать атомный детонатор, термоядерный заряд и оболочку из естественного урана.

Ядерные взрывы – это наиболее мощные из всех известных источников нейтронов. Зная, что сгорание 56 г изотопа урана  $^{235}\text{U}$  дает энергию в 1 кт тротилового эквивалента, можно найти число образующихся при этом нейтронов. Если считать, что каждый акт деления требует одного нейтрона, а образуется в среднем 2,5, то можно показать, что взрывное устройство на базе  $^{235}\text{U}$  мощностью в 1 кт порождает примерно  $2 \cdot 10^{23}$  нейтронов. В одном акте деления освобождается энергии около 200 МэВ, это дает на один нейтрон  $200 : 2,5 = 80$  МэВ. При слиянии дейтрона с тритием образуется один нейтрон и выделяется 17,6 МэВ. Поэтому в результате выделения энергии в 1 кт от реакции слияния  $^2\text{H}$  с  $^3\text{H}$  образуется в  $80 : 17,6 = 4,5$  раза больше нейтронов, т. е. около  $10^{24}$  нейтронов. Синтез  $^2\text{H}$  с  $^3\text{H}$  дает заметно меньшее количество энергии на один акт слияния. Кроме того, наряду с реакцией  $^2\text{H} (^2\text{H}, n)^3\text{He}$  идет реакция с образованием протона и ядра трития –  $^2\text{H} (^2\text{H}, p)^3\text{He}$ . Вероятности этих двух реакций близки друг другу, а энергии реакции составляют 3,6 и 4,0 МэВ соответственно. Поскольку обе реакции дают один нейтрон, то можно считать, что при этом выделяется 7,6 МэВ. Отсюда на 1 кт мощности взрыва от слияния двух ядер дейтерия выделяется  $(80 : 7,6) \cdot 2 \cdot 10^{23} \approx 2 \cdot 10^{24}$  нейтронов.

Для использования ядерных взрывов в качестве источников нейтронов необходимо, чтобы заметная часть их выходила за пределы оболочки взрывного устройства. Можно считать, что не менее 30 % нейтронов покидают оболочку. Поэтому при взрыве на базе цепной реакции мощностью в 1 кт рождается около  $0,7 \cdot 10^{23}$  нейтронов. Количество нейтронов из термоядерных устройств той же мощности будет в 5–10 раз больше в зависимости от относительного числа реакций  $^2\text{H} + ^3\text{H}$  и  $^2\text{H} + ^2\text{H}$ .

Разумеется, число нейтронов, приходящееся на единицу мощности взрыва, зависит от конструктивных особенностей взрывных устройств. Величина мощности 1 – 100 кт – для делительных устройств и 10 кт – 100 Мт (мегатонн) – термоядерных. Следовательно, при взрыве малой мощности можно получить  $\sim 10^{23}$  нейтронов, а при взрыве 100 Мт  $\sim 10^{29}$  нейтронов. Представляет интерес сравнить полученные величины с возможностями производства нейтронов средним реактором мощностью 2000 кВт. Известно, что  $3 \cdot 10^{10}$  делений/с дают мощность в 1 Вт и при одном акте деления выделяется 1,5 избыточного нейтрона. Отсюда при мощности реактора в 2000 кВт образуется  $N = 1,5 \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 2000 \cdot 10^3 = 9 \cdot 10^{16}$  нейтрон/с. Следовательно, для производства  $10^{23}$  нейтронов, рождающихся при взрыве мощностью в 1 кт, потребуются работа реактора в течение 280 часов. Таким образом, по числу выделенных нейтронов взрыв в 1 кт эквивалентен работе реактора средней мощности в течение сотен часов, а взрыв в 100 Мт – работе реактора на протяжении более чем 1000 лет.

## ГЛАВА 5. КОМПАРАТОРНЫЙ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Нейтронно-активационный анализ (НАА) вещества на элементный состав является вторым по значимости после АЭС способом использования ядерной энергии в народном хозяйстве. Это связано с рядом его достоинств, вследствие которых НАА получил широкое распространение наряду с другими аналитическими методами.

К особенностям и вместе с тем к достоинствам НАА следует отнести в первую очередь малое изменение плотности потока нейтронов при их проникновении в вещество на глубину 1–10 см. Это позволяет производить не деструктивный анализ больших по размеру образцов. Достаточно большие сечения ядерных реакций, приводящих к образованию радиоактивных ядер, наличие мощных источников нейтронов, таких как атомные реакторы, нейтронные генераторы, изотопные источники, позволяют проводить анализ образцов с малой погрешностью. К достоинствам анализа с помощью нейтронов относится сильная зависимость сечений ядерных реакций от энергии нейтронов. Этот факт, а также широкий диапазон периодов полураспада образующихся радиоактивных ядер дают возможность повысить избирательность анализа на тот или иной элемент путем выбора оптимальных условий проведения эксперимента.

Одним из направлений в этой области является компараторный НАА. Его появление вызвано невозможностью создания эталонов, в полной мере соответствующих исследуемому образцу, и требованием более корректного учета резонансного участка спектра нейтронов.

Известно, что в основе НАА лежит связь между активностью искомого элемента, его концентрацией в образце, а также ядерно-физическими характеристиками аналитического изотопа и условиями эксперимента. Эта связь описывается так называемым основным уравнением НАА

$$S_i = \frac{m_i g_i Q p_i a_i}{A_i \lambda_i} \cdot \int_0^{\infty} \sigma_i(E) \Phi(E) dE \cdot (1 - e^{-\lambda_i t_a}) e^{-\lambda_i t_s} (1 - e^{-\lambda_i t_u})$$

где  $S_i = S_i^{\text{общ}} - S_i^{\text{фон}}$  – число отсчетов в аналитическом пике изотопа  $i$ -го элемента;  $S_i^{\text{общ}}$  – общее число отсчетов в аналитическом пике изотопа  $i$ -го элемента;  $S_i^{\text{фон}}$  – число отсчетов фона в аналитическом пике изотопа  $i$ -го элемента;  $m_i$  – масса искомого элемента;  $Q$  – число Авогадро;  $g_i$  – содержание аналитического изотопа  $i$ -го элемента в естественной смеси изотопов;  $p_i$  – выход гамма-квантов на один распад образовавшегося радиоактивного изотопа;  $A_i$  – атомный вес искомого элемента;  $a_i = \zeta \cdot \varepsilon \cdot \chi \cdot \xi$  – коэффициент, учитывающий экспериментальные условия;  $t_a$  – время активации;  $t_s$  – время выдержки после облучения;  $t_u$  – время измерения;  $J_i = \int_0^{\infty} \sigma_i(E) \Phi(E) dE$  – скорость реакции;

$\sigma_i(E)$  – сечение ядерной реакции в зависимости от энергии нейтронов  $E$ ;  $\Phi(E)$  – спектральная плотность потока нейтронов.

В методе абсолютного НАА используются известные значения ядерно-физических констант  $g_i$ ,  $p_i$ ,  $A_i$ ,  $Q$ ,  $\lambda_i$  и известные значения функций  $\sigma_i(E)$  и  $\Phi(E)$ . Получение точного значения этих функций, особенно  $\Phi(E)$ , требует значительных усилий экспериментатора, вследствие чего абсолютный метод НАА не получил к настоящему времени достаточного развития. Отметим также, что если  $\sigma_i(E)$  является ядерно-физической характеристикой процесса, т.е. не изменяется от эксперимента к эксперименту, то спектральная плотность потока нейтронов  $\Phi(E)$  в существенной степени зависит от условий проведения эксперимента.

В методе относительного НАА сложности, связанные с нахождением точных значений перечисленных выше констант и интеграла  $J_i$ , устраняются вследствие использования в эксперименте эталона с известным количеством  $i$ -го элемента. В этом случае масса  $M_i^x$  искомого элемента определяется из соотношения

$$\frac{S_i^x}{S_i^o} = \frac{M_i^x}{M_i^o}.$$

Но, как указывалось, невозможно создать эталон, полностью удовлетворяющий всем требованиям эксперимента, например при многоэлементном анализе вещества.

Для преодоления перечисленных сложностей абсолютного и относительного НАА разработан вариант анализа, получивший название компараторного. В его основу положена пропорциональность удельных активностей радионуклидов искомого элемента  $i$  и элемента-компаратора  $k$ :

$$A_{0i}^{y\delta} = k_{ik} A_{ok}^{y\delta}.$$

### Суть компараторного метода

Удельная активность  $i$ -го радионуклида на момент окончания облучения образца нейтронами, с учетом факторов времен облучения, выдержки и измерения, рассчитывается как

$$A_{0i}^{y\delta} = \frac{S_i \lambda_i}{M_i (1 - e^{-\lambda_i \cdot t_a}) \cdot e^{-\lambda_i \cdot t_s} (1 - e^{-\lambda_i \cdot t_u})} = \frac{g_i p_i Q}{A_i} a_i J_i.$$

Отношение удельных активностей  $A_{0i}^{y\delta} / A_{ok}^{y\delta}$  двух радионуклидов, соответствующих элементам  $i$  и  $k$ , принимает вид

$$\frac{A_{0i} / M_i}{A_{ok}^{y\delta}} = \frac{\frac{g_i p_i Q}{A_i} a_i J_i}{\frac{g_k p_k Q}{A_k} a_k J_k}.$$

Здесь  $i$  – номер определяемого элемента;  $k$  – номер элемента компаратора (например, часто используемого для этих целей золота).

В соответствии с общепринятой методикой выражение для интегралов разделяют на тепловую и эпитепловую части:

$$J_i + \sigma_{Ti} \Phi_{Ti} + \int_{E_{\Delta}}^{\infty} \sigma_i(E) F(E) dE.$$

Здесь  $\Phi_T$  – плотность потока тепловых нейтронов;  $\sigma_{Ti}$  – сечение активации изотопа  $i$ -го изотопа тепловыми нейтронами;  $E_{\Delta}$  – нижняя граница эпитепловых нейтронов;  $F(E)$  – спектр эпитепловых нейтронов, который обычно имеет вид

$$F(E) = \frac{f_{\Delta}}{E^{1+\alpha}}.$$

Параметр  $\alpha$  показывает отклонение реального спектра эпитепловых нейтронов от фермиевского. Обычно принимается  $E_{\Delta} = E_{Cd}$ , где  $E_{Cd}$  – нижняя граница поглощения нейтронов ядрами кадмия.

Тогда выражение для  $M_i$  можно переписать следующим образом:

$$M_i = \frac{A_{oi}}{A_{ok}^{y\delta}} \cdot \frac{\frac{g_k p_k}{A_k}}{\frac{g_i p_i}{A_i}} \cdot \frac{a_k}{a_i} \cdot \frac{\sigma_{Tk} \Phi_T + \int_{E_{Cd}}^{\infty} \frac{f_{\Delta}}{E^{1+\alpha}} \sigma_k(E) dE}{\sigma_{Ti} \Phi_T + \int_{E_{Cd}}^{\infty} \frac{f_{\Delta}}{E^{1+\alpha}} \sigma_i(E) dE} = \frac{A_{oi}}{A_{ok}^{y\delta}} \cdot \frac{\frac{g_k p_k \sigma_{Tk}}{A_k}}{\frac{g_i p_i \sigma_{Ti}}{A_i}} \cdot \frac{a_k}{a_i} \cdot \frac{1 + \frac{f_{\Delta}}{\Phi_T} \cdot \frac{\int_{E_{Cd}}^{\infty} \frac{\sigma_k(E)}{E^{1+\alpha}} dE}{\sigma_{Tk}}}{1 + \frac{f_{\Delta}}{\Phi_T} \cdot \frac{\int_{E_{Cd}}^{\infty} \frac{\sigma_i(E)}{E^{1+\alpha}} dE}{\sigma_{Ti}}}.$$

Введем следующие обозначения:

$$\varphi = \frac{f_{\Delta}}{\Phi_T}, \quad q_i = \frac{\int_{E_{Cd}}^{\infty} \frac{\sigma_i(E)}{E^{1+\alpha}} dE}{\sigma_{Ti}}, \quad K_{oik} = \frac{\frac{g_i p_i \sigma_i}{A_i}}{\frac{g_k p_k \sigma_k}{A_k}},$$

$K_{oik} - K_0$  – фактор радионуклида  $i$  по отношению к радионуклиду  $k$ .

Тогда

$$M_i = \frac{A_{oi}}{A_{ok}^{y\delta}} \frac{1}{K_{oik}} \frac{a_k}{a_i} \frac{1 + \varphi q_k}{1 + \varphi q_i}.$$



Таким образом, для нахождения массы  $M_i$  необходимо:

- измерить активность  $A_{oi}$  определяемого элемента, приведенную на момент окончания облучения;
- измерить удельную активность  $A_{ok}^{y0}$  элемента-компаратора известной массы  $M_k$ , облученного одновременно с исследуемым образцом;
- рассчитать или использовать известное значение  $K_{0ik}$ ;
- найти значения величин  $a_i$  и  $a_k$ , учитывающих прежде всего эффективности  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_k$  регистрации  $\gamma$ -излучения;
- измерить параметры потока нейтронов  $\varphi$  и  $\alpha$ ;
- рассчитать значения  $q_i$  и  $q_k$  – отношения резонансных интегралов к сечению активации на тепловых нейтронах.

Коэффициенты  $a_i$  и  $a_k$  обычно учитывают факторы

$$a_i = \zeta \cdot \varepsilon \cdot \chi \cdot \xi,$$

где  $\zeta$  – коэффициент, учитывающий поглощение и рассеяние нейтронов в образце;  $\varepsilon$  – фотоэффективность регистрации гамма-квантов, испущенных из точки, соответствующей центру расположения образца;  $\chi$  – коэффициент, учитывающий «мертвое» время регистрирующей аппаратуры  $\tau$ ;  $\xi$  – множитель, учитывающий самопоглощение гамма-квантов в образце.

Рассмотрим методику измерения параметров нейтронного потока  $\alpha$  и  $\varphi$ . Для этого необходимо облучить в нейтронном потоке монитор, содержащий как минимум два изотопа, и измерить их удельные активности. Тогда

$$A_{oi}^{y0} = \frac{g_i p_i Q a_i}{A_i} [1 + \varphi \cdot q_i(\alpha)], \quad i=1, 2, \dots$$

С целью упрощения данной системы уравнений относительно параметра  $\alpha$  используем известный факт о малости этого параметра. Разумные решения можно получить на основе следующих разложений  $q_i(\alpha)$  по малому параметру  $\alpha$ :

$$q_i(\alpha) = q_i(0) [1 - \alpha \ln \bar{E}_{ri}]$$

или

$$q_i(\alpha) = q_i(0) \bar{E}_{ri}^{-\alpha},$$

где  $\bar{E}_{ri}^{-\alpha}$  – усредненная по резонансам  $r$  ядра  $i$  эффективная энергия. Значение величины

$$q_i(0) = \frac{I_i(0)}{\sigma_{Ti}},$$

являющейся отношением резонансного интеграла для фермиевского распределения эпитепловых нейтронов к сечению реакции на тепловых нейтронах, хорошо известно. Тогда

$$b_{1,2} = \frac{1 + \varphi \cdot q_1(\alpha)}{1 + \varphi \cdot q_2(\alpha)},$$

где

$$b_{1,2} = \frac{A_{01}^{y0}}{A_{02}^{y0}} \cdot \frac{1}{K_{012}} \cdot \frac{a_2}{a_1}.$$

Отношение  $A_{01}^{y0} / A_{02}^{y0}$  измеряется в отдельном методическом эксперименте.

Малость параметра  $\alpha$  позволяет использовать метод последовательных приближений, положив вначале  $\alpha = 0$ . Тогда

$$\varphi = \frac{b_{1,2} - 1}{q_1(0) - b_{1,2} \cdot q_2(0)}.$$

Найденное значение  $\varphi$  позволяет рассчитать по одному из уравнений системы значение  $\alpha$ . Однако вследствие малости произведения  $\varphi \cdot q_i(\alpha)$  по сравнению с единицей, а также из-за погрешности значения  $A_{0i}^{y0}$ , измеренного экспериментально, найденное таким образом значение  $\alpha$  имело бы большую погрешность.

Преодолеть перечисленные сложности можно, удалив тепловую составляющую нашего интеграла. Для этого проводят дополнительное облучение мониторов в кадмиевых контейнерах. Кадмиевое отношение, определяемое как

$$R_{Cdi} = \frac{A_{0i}^{y\delta}}{A_{0i,Cd}^{y\delta}},$$

в связи с вышесказанным преобразуется к виду

$$R_{Cdi} = 1 + [\varphi \cdot q_i(\alpha)]^{-1}$$

или

$$q_i(\alpha) = \frac{1}{\varphi(R_{Cdi} - 1)}.$$

Для расчета  $q_i(\alpha)$  возьмем отношение двух мониторов

$$\frac{q_1(\alpha)}{q_2(\alpha)} = \frac{R_{Cd2} - 1}{R_{Cd1} - 1}.$$

Значение  $\alpha$  найдем из уравнения

$$\frac{q_1(0)}{q_2(0)} \left( \frac{\bar{E}_{r1}}{\bar{E}_{r2}} \right)^{-\alpha} = \frac{R_{Cd2} - 1}{R_{Cd1} - 1} \cdot \frac{R_{Cd2} - 1}{R_{Cd1} - 1}.$$

Рассчитанные значения  $q_1(\alpha)$  и  $q_2(\alpha)$  позволяют уточнить значения  $\varphi$ .

## ГЛАВА 6. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МЕТОДИКА НЕЙТРОННОГО АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Активация тепловыми нейтронами – ведущий метод активационного анализа. В связи с этим необходимо более подробно остановиться на некоторых его специфических особенностях. Заслуживают внимания также многие методические вопросы, связанные с проведением активационного анализа. Многие положения, затронутые в этой главе, справедливы и для других методов активационного анализа, характерные особенности которых были вкратце рассмотрены ранее.

Все вопросы рассматриваются в основном применительно к определению элементов в следовых концентрациях ( $<10^{-4}\%$ ). Определение малых и основных компонентов имеет некоторые нюансы.

### ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Активационный анализ с использованием тепловых нейтронов реактора – один из наиболее чувствительных аналитических методов. Чувствительность активационного определения элементов зависит от целого ряда факторов и может быть рассчитана, исходя из уравнения активации. Чтобы обсудить влияние этих факторов на чувствительность, перепишем это уравнение в несколько ином виде:

$$m = \frac{M \cdot A_i}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot \sigma \cdot \theta \cdot f (1 - e^{-0,693 \cdot t_{\text{обл}} / T_{1/2}}) \cdot e^{-0,693 \cdot t_{\text{выд}} / T_{1/2}}}.$$

В это уравнение входят параметры двух типов. Первые из них связаны с ядерными характеристиками определяемого элемента  $M$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$ . Эти параметры не зависят от условий эксперимента и определяют разброс элементов по теоретической чувствительности. Действительно, примем, что все элементы облучаются и измеряются в некоторых гипотетических условиях, когда влияние всех экспериментальных факторов исключено. Тогда уравнение примет вид

$$m = k \frac{M}{\sigma \cdot \theta},$$

где  $k$  – постоянная величина.

Из уравнения видно, что определяемое весовое количество элемента будет тем меньше, чем больше величина сечения и содержание активирующегося изотопа и чем меньше атомный вес элемента. Наиболее сильное влияние на распределение элементов по чувствительности определения оказывает величина сечения активации, так как она меняется в значительных пределах от изотопа к изотопу. Если при этом учесть, что изотопы с сечением менее 0,1 барн используются очень редко, то практический интервал сечений перекрывает шесть порядков величин. Например, сечение активации для  $^{168}\text{Yb}$  составляет 11000 барн, в то время как для  $^{31}\text{P}$  – только 0,2 барн.

Значительное влияние на чувствительность определения элементов оказывает относительное содержание активирующегося изотопа в их естественной смеси. Оно может колебаться от 100 % для моноизотопных элементов (например, мышьяка, золота, тантала и др.) до десятых долей процента и даже менее для многоизотопных элементов. Влияние атомного веса много меньше, особенно если учесть, что легкие элементы до неона ( $M = 20$ ) обычно не определяются с помощью активационного анализа на тепловых нейтронах.

В результате определенного сочетания рассмотренных параметров элементы по чувствительности определения располагаются в некотором относительном порядке. Когда все параметры благоприятны, то элемент имеет высокую чувствительность, в противном случае элемент будет иметь относительно низкую чувствительность. Элементы, имеющие несколько активирующихся изотопов, занимают соответственно несколько мест в этой относительной шкале.

Абсолютную величину чувствительности можно определить, если учесть факторы, связанные с экспериментальными условиями. Из уравнения следует, что чувствительность увеличивается пропорционально росту потока тепловых нейтронов. Эта пропорциональность для большинства изотопов сохраняется вплоть до предельных величин потоков [ $\sim 10^{15}$  нейтрон/( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ )], которые достигнуты в реакторах при работе в непрерывном режиме. Некоторые изотопы при облучении в потоках выше  $10^{13}$  нейтрон/( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ) составляют исключение из этого правила.

Чувствительность определения зависит от минимальной величины активности, которая может быть надежно зарегистрирована. В целом высокая чувствительность активационного анализа обусловлена исключительной чувствительностью современных методов регистрации ядерного излучения, с помощью которых можно отмечать распад отдельных радиоактивных ядер. В каждом конкретном случае величина минимально обнаруживаемой активности находится в зависимости от энергии и вида излучения, схемы распада радиоактивного изотопа и типа использованного детектора.

Наилучшие условия для измерения слабой активности создаются в том случае, когда обеспечивается максимальная величина отношения

$$\chi = \frac{I_x}{\sqrt{2A_\phi}} = \frac{A_x}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\varepsilon}{\sqrt{A_\phi}},$$

где  $I_x$  – скорость счета активности препарата;  $A_x$  – скорость распада препарата;  $\varepsilon$  – эффективность регистрации активности;  $A_\phi$  – фон детектора.

Для измерения слабых активностей наиболее подходят детекторы, которые имеют высокую полную эффективность и малый фон. Для относительной характеристики счетчиков можно использовать величину  $\varepsilon/\sqrt{A_\phi}$ , которую часто обозначают как критерий качества. Таким образом, из двух детекторов для измерения слабой активности наиболее подходит тот, который имеет наибольшую величину критерия качества.

В практике активационного анализа для измерения радиоактивного излучения в подавляющем числе случаев используются два типа детекторов: обычные торцовые счетчики для  $\beta$ -излучения и сцинтилляционные счетчики для  $\gamma$ -излучения.

При обычной защите фон торцовых счетчиков составляет 10–20 имп./мин. при полной эффективности регистрации  $\beta$ -излучения 10–15 %, которая в основном определяется телесным углом счетчика. При регистрации  $\gamma$ -излучения радиоактивных изотопов сцинтилляционными счетчиками может быть получена более высокая полная эффективность регистрации, которая в случае применения больших сцинтилляционных кристаллов с «колодцем» приближается к 100 %. Однако большой объем кристалла и высокая эффективность для  $\gamma$ -излучения приводят к значительному повышению уровня фона счетчика, который оказывается выше фона торцового счетчика в 40–50 раз. Поэтому характеристики таких счетчиков по отношению к измерению слабых активностей примерно одинаковы.

В связи с этим следует отметить, что очень низкий уровень фона (1–5 имп./мин.) при почти 100 %-ной эффективности регистрации  $\beta$ -излучения имеют проточные пропорциональные 4 $\pi$ -счетчики. Такие счетчики позволяют надежно измерять исключительно малые активности и соответственно дают возможность достигнуть значительно более высокой чувствительности, чем торцовые и сцинтилляционные счетчики.

Временные факторы оказывают двоякое влияние на чувствительность определения. Во-первых, фактор насыщения определяет время облучения, необходимое для получения максимальной активности. Практически достаточно облучать изотопы в течение пяти периодов полураспада, при этом наведенная активность будет составлять 0,967 активности насыщения. Очевидно, что для очень долгоживущих изотопов облучение в течение таких промежутков времени оказывается невозможным (например, для  $^{60}\text{Co}$  с  $T_{1/2} = 5,9$  года). Обычно длительность облучения находится в пределах от нескольких часов до недели; при анализе с использованием короткоживущих изотопов облучение более краткое. Таким образом, фактор насыщения ограничивает реально достижимую чувствительность определения по очень долгоживущим радиоактивным изотопам.

Во-вторых, после облучения период полураспада радиоактивного изотопа ограничивает время, которое можно затратить на проведение каких-либо манипуляций с облученным образцом. При использовании инструментального метода необходимо только время на транспортировку облученного образца из активной зоны реактора до детектора. Быстрые пневматические устройства выполняют эту операцию за 2–3 сек.; таким образом, можно успеть измерить активность изотопов с периодом полураспада, начиная от десятых долей секунды. Активность более короткоживущих изотопов можно измерить только при облучении на выведенном пучке, но этот метод дает много меньшую чувствительность вследствие ряда трудностей и меньшей интенсивности потока нейтронов.

При радиохимическом варианте ограничивающей стадией являются операции химического выделения и очистки, которые достаточно длительны. Пригодны для радиохимического выделения обычно радиоактивные изотопы с периодом полураспада более 30 мин. Однако при использовании быстрых радиохимических методик можно выделять радиоактивные изотопы с периодом полураспада всего в несколько минут.

Некоторые исследователи сделали расчеты по чувствительности определения элементов, которая может быть достигнута в заданных условиях эксперимента. В таблице 6.1 приведено расположение элементов в порядке расчетной чувствительности.

Таблица 6.1. Расчетная чувствительность определения элементов

Элемент	Чувствительность, г
Время облучения 150 час.	
Eu, Dy	$< 10^{-12}$
Mn, Co, Rh, Ag, In, Sm, Ho, Lu, Re, Ir, Au	$10^{-12} - 10^{-11}$
Na, Sc, V, Cu, Ga, As, Br, Kr, Pd, Sb, I, La, Pr, Tb, Yb, W, Hg, Th	$10^{-11} - 10^{-10}$
Al, Cl, Ar, K, Cr, Zn, Ge, Se, Rb, Sr, Y, Nb, Cd, Cs, Gd, Er, Hf, Ta, Os, U	$10^{-10} - 10^{-9}$
P, Ni, Mo, Ru, Sn, Te, Xe, Ba, Ce, Nd, Pt, Tl	$10^{-9} - 10^{-8}$
Mg, Si, Ca, Ti, Bi	$10^{-8} - 10^{-7}$
S, Fe, Zr	$10^{-7} - 10^{-6}$
Pb	$> 10^{-6}$
Время облучения 1 час	
Co, Rh, Ag, In, Eu, Dy	$10^{-12} - 10^{-11}$
V, Mn, Br, Kr, I, Lu, Th	$10^{-11} - 10^{-10}$
Al, Cl, Ar, Cu, Ga, As, Se, Nb, Pd, Pr, Sm, Ho, W, Re, Ir, Au, U	$10^{-10} - 10^{-9}$
Na, Sc, Cr, Zn, Ge, Rb, Sr, Mo, Ru, Cd, Sb, Te, Da, La, Nd, Gd, Er, Tm, Yb, Pt, Hg, Tl	$10^{-9} - 10^{-8}$
Mg, Si, K, Ca, Ti, Ni, Y, Sn, Xe, Cs, Tb, Ta, Os	$10^{-8} - 10^{-7}$
P, Ce, Hf	$10^{-7} - 10^{-6}$
S, Fe, Zr, Pb, Bi	$> 10^{-6}$

При расчете определяли весовое количество элемента, облучение которого в течение 150 или 1 час будет иметь активность 10 расп./с при использовании реактора с потоком  $10^{13}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·с). Из этих данных следует, что при 150-часовом облучении для 52 элементов чувствительность активационного анализа превышает  $10^{-9}$  г. При увеличении потока нейтронов и чувствительности методов измерения еще более 10 элементов могут перейти этот предел.

Сравнение чувствительности нейтронного активационного анализа с чувствительностью других методов анализа следов элементов показало во многих случаях его значительное превосходство. Для подтверждения этого можно отметить, что чувствительность наиболее широко применяемых методов, основанных на предварительном концентрировании (таких как спектрохимический, полярографический, спектрофотометрический и люминесцентный), не превышает  $10^{-7}$  %. Чувствительность наиболее универсального метода, позволяющего проводить непосредственное определение – масс-спектрометрического анализа, – не превышает  $10^{-7}$  %.

## ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ МЕТОДА

Кроме высокой чувствительности активационному анализу свойственны еще и другие достоинства. Наиболее важное из них – независимость результатов анализа от чистоты реактивов, применяемых при подготовке образца к конечному определению. Как известно, небольшие количества примесей определяемых элементов, присутствующие в реактивах, часто затрудняют реализацию высокой чувствительности химических и физико-химических методов анализа.

Что касается активационного анализа, то, поскольку перед облучением образец обычно не подвергают какой-либо предварительной химической обработке и конечное определение проводят по излучению радиоактивных изотопов, загрязнения в реактивах, используемых для проведения химических операций после облучения, уже не могут оказать влияния на результаты измерений. Важно только, чтобы эти загрязнения не были радиоактивными или слишком большими и могли повлиять на определение химического выхода.

Радиоактивные примеси в реактивах легко обнаруживаются методами радиометрического контроля. Более серьезным источником радиоактивных загрязнений может быть попадание в процессе разделения различных радиоактивных элементов из других высокоактивных источников, подвергающихся обработке в данной лаборатории. В частности, источниками радиоактивных загрязнений могут служить стандарты определяемых элементов, если их радиохимическое выделение и очистку проводят параллельно с обработкой образца. Необходимые меры предосторожности, правильный выбор последовательности аналитических операций и аккуратная работа позволяют исключить этот вероятный источник ошибок.

Достоинство активационного анализа на тепловых нейтронах – высокая специфичность, так как радиоактивный изотоп, по которому ведется определение, образуется по реакции ( $n, \gamma$ ) из изотопа определяемого элемента и может быть идентифицирован по периоду полураспада и энергии радиоактивного излучения. Сочетание избирательного химического выделения с дополнительной идентификацией по характеристикам радиоактивного распада обуславливает высокую надежность получаемых результатов.

Но, как и всякому другому методу, помимо достоинств, активационному анализу присущи определенные недостатки или ограничения. Одно из них, несомненно, – радиационная опасность. Вредное воздействие ионизирующего излучения на живые организмы сейчас достаточно хорошо известно. Поэтому для сведения радиационной опасности до минимума требуется создание специально оборудованных радиохимических лабораторий, принятие соответствующих мер защиты и применение некоторых особых приемов работы.

Следует отметить, что при активационном анализе уровень радиационной опасности не всегда одинаков и зависит от потока ядерных частиц, в котором облучают анализируемый материал. Радиационная опасность сравнительно мала при облучении большинства материалов потоками тепловых нейтронов менее  $10^{11}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·с). В этом случае часто достаточно бывает применить простую защиту в виде экранов из свинца и некоторые несложные приемы работы.

При облучении в потоках нейтронов порядка  $10^{13}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·с) и выше уровень радиационной опасности уже целиком зависит от материала образца. При анализе материалов, дающих при облучении короткоживущие радиоактивные изотопы (Al, Mg и др.), можно выдержать образец до распада высокой активности основы, прежде чем начинать какую-либо его обработку. Не представляет особой опасности работа с образцами, основа которых слабо активируется (Si, SiO<sub>2</sub>, Be, C и др.). При работе с сильно активирующими материалами, дающими при облучении достаточно долгоживущие радиоактивные изотопы с жестким  $\gamma$ -излучением (Ge, GaAs, Sb, In и др.), радиационная опасность велика и требуется провести ряд мероприятий по обеспечению безопасных условий работы, а это усложняет анализ. Поскольку в некоторых случаях образующаяся активность образцов может составлять десятки кюри и более, то ручная обработка их исключается. На первых стадиях анализа в этих случаях необходимо работать в специальных горячих боксах, снабженных манипуляторами.

Вполне естественно, что эти первые стадии должны предусматривать отделение определяемых элементов от высокоактивных компонентов, после удаления которых дальнейшая работа может проводиться уже с применением простых защитных средств. Для удаления высокоактивных компонентов наиболее подходят химические методы, требующие минимума ручных операций и являющиеся в то же время наиболее избирательными. Лучше всего для этого, пожалуй, пригодны дистилляция, экстракция и хроматография.

В нейтронном активационном анализе на конечные результаты часто оказывает влияние самоослабление потока нейтронов. Как известно, при выводе уравнения активации предполагалось, что поток нейтронов постоянен по всему объему образца. Однако очевидно, что по мере прохождения в глубь образца поток будет ослабляться за счет тех нейтронов, которые вступили во взаимодействие с ядрами атомов. В результате этого внутренние части образца будут активироваться слабее, чем внешние. В одних случаях это ослабление мало и им можно пренебречь, в других оно оказывается достаточно большим, чтобы нарушить прямую пропорциональность между наведенной активностью и количеством определяемого элемента. Величина самоослабления потока нейтронов зависит от эффективного сечения поглощения нейтронов материалом образца, а также от веса и формы образца.

Влияние самоослабления легко обнаруживается, если облучать образцы разного веса и рассчитывать удельную активность.

Пока самоослабление мало, удельная активность остается постоянной величиной. Как только количество вещества достигает определенного значения и начинает сказываться влияние самоослабления, то величина удельной активности быстро уменьшается. При дальнейшем повышении количества вещества величина удельной активности меняется уже мало или даже остается постоянной.

Следует обратить внимание еще на одну особенность эффекта самоослабления, которая состоит в том, что ослабление потока нейтронов внутри образца может сопровождаться изменением его спектрального состава. Действительно, если облучаемый образец состоит из материала, имеющего сильные резонансные пики поглощения нейтронов, то нейтроны этих энергий будут поглощаться сильнее других и в результате внутренние части образца будут облучаться потоком нейтронов с измененным спектром.

Самоослабление значительно затрудняет получение точных результатов при активационном анализе материалов, являющихся сильными поглотителями нейтронов. При этом, поскольку обычно используется относительный метод, конечный результат будет зависеть от различия эффектов самоослабления в анализируемом образце и стандартах определяемых элементов. Из этого следует, что если бы имелся образец того же состава, что и анализируемый, но с известным содержанием определяемых элементов, влияние самоослабления на результаты анализа можно было бы легко исключить. Для этого потребовалось бы только одновременно облучить одинаковые количества «стандартного» и исследуемого образцов. Поскольку самоослабление в обоих образцах одинаковое, то нет необходимости его учитывать.

Однако приготовить образцы с точно заданным содержанием примесей не всегда можно, поэтому используют стандарты из подходящих соединений. Так как количества элементов в стандартах, отбираемых для облучения, обычно мало, чтобы самоослабление было практически пренебрежимым, то самоослабление в исследуемом образце является основным препятствием для получения точных результатов.

В этом случае, чтобы исключить влияние самоослабления в образце на конечный результат, требуется либо ввести соответствующую поправку, либо ограничить его величину каким-либо подходящим способом. Точный расчет самоослабления достаточно сложен и поэтому редко применяется.

Полный коэффициент ослабления  $j$  определяется как отношение удельной активности исследуемого элемента в анализируемом образце к удельной активности этого элемента в бесконечно малой пробе. Предполагается также, что сечения поглощения рассматриваемых элементов в области тепловых нейтронов подчиняются закону  $1/v$ . Это условие удовлетворяется для большинства элементов.

Поскольку в наведенную активность элемента дают вклад как тепловые, так и резонансные нейтроны, то полный коэффициент ослабления будет определяться изменением потока тех и других. Для характеристики влияния тепловых и резонансных нейтронов на полный коэффициент ослабления вводятся соответствующие коэффициенты. Коэффициент ослабления тепловых нейтронов определяется как отношение среднего потока в образце к потоку в том же месте в его отсутствие ( $j_{\text{тепл}} = \bar{f}_{\text{тепл}} / f_{\text{тепл}}$ ). Коэффициент ослабления резонансных нейтронов определяется как отношение эффективного резонансного интеграла исследуемого элемента в образце к резонансному интегралу в бесконечно малой пробе  $j_{\text{рез}} = I_{\text{рез}}^{\text{эфф}} / I_{\text{рез}}$ .

Тогда полный коэффициент ослабления для исследуемого элемента можно выразить через  $j_{\text{тепл}}$ ,  $j_{\text{рез}}$  и кадмиевое отношение для него в данных условиях облучения примет вид

$$j = \left(1 - \frac{1}{L_{Cd}}\right) \cdot j_{\text{тепл}} + \frac{1}{L_{Cd}} \cdot j_{\text{рез}}.$$

Если исследуемый элемент – основной компонент образца, то  $j_{\text{рез}}$ ,  $j$ ,  $j_{\text{тепл}}$  оказываются соответствующими коэффициентами самоослабления. Коэффициент  $j_{\text{тепл}}$  одинаков как для макрокомпонента, так и для всех микрокомпонентов. Поэтому определение его для основы образца показывает также, в какой степени уменьшится активация тепловыми нейтронами определяемых элементов. Коэффициент  $j_{\text{рез}}$  оказывается различным для макрокомпонента и каждого определяемого элемента.

Ослабление потока тепловых нейтронов образцами разной формы с достаточной точностью можно определить графически или с помощью следующих приближенных уравнений:

а) для фольги

$$j_{\text{тепл}} = 1 - \frac{\pi}{2} \left( 0,923 + \ln \frac{1}{\tau} \right);$$

б) для сферы

$$j_{\text{тепл}} = 1 - \frac{9}{8} \cdot \tau;$$

в) для проволоки

$$j_{\text{тепл}} = 1 - \frac{3}{4} \cdot \tau,$$

где  $\tau$  – параметр, зависящий от формы образца.

Для фольги  $\tau = x / (\sum n_i \cdot \bar{\sigma}_i)$ , для проволоки  $\tau = r / (\sum n_i \cdot \bar{\sigma}_i)$  и для сферы  $\tau = 2r / (3 \sum n_i \cdot \bar{\sigma}_i)$ , где  $x$  – толщина, см;  $r$  – радиус, см;  $n_i$  – плотность ядер  $i$ -го элемента;  $\bar{\sigma}_i$  – среднее сечение поглощения  $i$ -го элемента.

Последнюю величину приближенно рассчитывают по уравнению

$$\bar{\sigma} = \sigma_{0i} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \left( \frac{293,6}{T} \right)^2,$$

где  $\sigma_{0i}$  – сечение поглощения  $i$ -го элемента для нейтронов со скоростью 2200 м/с;  $T$  – максвелловская температура нейтронов.

Данные уравнения применимы тогда, когда  $\tau < 0,05$ . В случаях больших  $\tau$  коэффициент  $j_{\text{тепл}}$  определяется графически. Для  $\tau > 2$  можно воспользоваться следующим приближенным уравнением:

$$j_{\text{тепл}} = 1/2\tau.$$

Расчет коэффициента ослабления резонансных нейтронов очень сложен. В этом случае необходимо учитывать резонансные пики и их взаимное расположение у макрокомпонента и определяемого элемента, рассеяние нейтронов в матрице и ряд других факторов. Влияние резонансных нейтронов становится незначительным, если кадмиевое отношение для определяемого элемента в данных условиях облучения больше 50.

Для экспериментального учета самоослабления в образцах предложен метод внутреннего стандарта. В этом методе для облучения используют две пробы исходного образца, причем ко второй пробе добавляют известное количество определяемого элемента  $m_{\text{ст}}$  и смесь тщательно перемешивают. Кроме того, анализируемый материал должен содержать еще один компонент, дающий радиоактивный изотоп с подходящими ядерными характеристиками. Отношение удельных активностей второго компонента в обеих пробах будет давать поправочный коэффициент  $\alpha$ , учитывающий разницу в нейтронных потоках:

$$\alpha = \frac{A_y^{\cdot}}{w_1} : \frac{A_y^{\cdot\cdot}}{w_2},$$

где  $A_y^{\cdot}$  и  $A_y^{\cdot\cdot}$  – активности второго компонента соответственно в первой и второй пробах;  $w_1$  и  $w_2$  – вес первой и второй проб.

Удельная активность определяемого элемента в первой пробе

$$P_x = \frac{1}{m_{\text{cm}}} \left[ A_x^{\cdot\cdot} \cdot \alpha - \frac{w_2}{w_1} \cdot A_x^{\cdot} \right],$$

где  $A_x^{\cdot}$  и  $A_x^{\cdot\cdot}$  – активности определяемого элемента в первой и второй пробах.

Содержание определяемого элемента в исследуемой пробе

$$m_x = \frac{A_x^{\cdot}}{P_x} = \frac{A_x^{\cdot} \cdot m_{\text{cm}}}{\left[ A_x^{\cdot\cdot} \cdot \alpha - \frac{w_2}{w_1} \cdot A_x^{\cdot} \right]}.$$

Недостатками метода внутреннего стандарта являются: необходимость иметь образец в порошкообразной форме и трудность получения однородной смеси стандарта с пробой. Наконец, компонент, использующийся в качестве монитора потока нейтронов, должен иметь ход зависимости сечения активации от энергии нейтронов примерно такой же, как и определяемый элемент. Последнее условие связано с упоминавшимся изменением спектра нейтронов внутри образца.

Был предложен еще один метод уменьшения влияния самоослабления на результаты анализа. Он состоит в том, что анализируемый материал гомогенно смешивается с веществами, слабо поглощающими нейтроны. Для этого можно использовать порошкообразные алюминий, графит и другие вещества. Естественно, что и анализируемый материал должен быть в порошкообразной форме. Иногда растворяют образец и полученный раствор разбавляют водой. Хотя гомогенность в этом случае



гарантирована, однако облучать жидкие препараты обычно сложнее, чем твердые. Основным недостатком методов разбавления – возможность внесения вместе с разбавителем нежелательных примесей.

Для исключения влияния самоослабления на результаты анализа можно использовать образец такого веса, чтобы величина самоослабления была меньше некоторого предела. Можно примерно оценить вес образца, который дает 10 %-ное ослабление потока тепловых нейтронов. Соответствующие расчеты показывают, что для золота вес сферического образца равен примерно 1,8 мг, для индия 0,31 мг и для серебра 4 мг. Понятно, что стремление исключить ошибку от самоослабления потока нейтронов за счет применения образцов маленьких размеров ведет к понижению чувствительности определения.

Когда уменьшение чувствительности нежелательно, можно использовать образец достаточно больших размеров с экспериментальной оценкой необходимой поправки путем определения изменения удельной активности в зависимости от веса образца. Обычно для этого используют изменение удельной активности макрокомпонента, т. е. снимается кривая самоослабления. Такая кривая позволяет определять необходимую величину поправки для анализируемых образцов.

Спектральный состав потока нейтронов внутри образца может измениться из-за присутствия в нем легких элементов. Замедление быстрых и резонансных нейтронов при столкновении с ядрами легких элементов увеличивает поток тепловых нейтронов, и соответственно усиливается активация определяемых элементов. По полученным экспериментальным данным усиление активации в водных растворах составляет 5 % для объема 1,5 мл и 12 % для 30 мл.

Уже отмечалось, что при облучении тепловыми нейтронами в реакторе протекает основная реакция ( $n, \gamma$ ). Однако присутствие в потоке некоторой доли быстрых нейтронов и жестких  $\gamma$ -квантов может вызвать конкурирующие ядерные реакции, которые приводят к образованию того же радиоактивного изотопа, что и по реакции ( $n, \gamma$ ), но на изотопах других элементов. В реакторе, возможно, протекают следующие реакции:  ${}^{M-1}_Z A(n, \gamma) {}^M_Z A$ ;  ${}^M_{Z+1} A(n, p) {}^M_Z A$ ;  ${}^{M+3}_{Z+2} A(n, \alpha) {}^M_Z A$ ;  ${}^{M+1}_Z A(n, 2n) {}^M_Z A$ ;  ${}^{M+1}_Z A(\gamma, n) {}^M_Z$ ;  ${}^{M+3}_{Z+2} A(\gamma, n) {}^M_Z$ .

Четвертая и пятая реакции никакой опасности не представляют, так как протекают на изотопах определяемого элемента. К тому же в силу малых величин сечений этих реакций по сравнению с ( $n, \gamma$ ) их вклад в активность образующегося радиоактивного изотопа  ${}^M_Z A$  очень мал.

Что касается второй, третьей и шестой реакций, то в результате радиоактивный изотоп  ${}^M_Z A$  образуется на ядрах, имеющих заряд соответственно на 1 или 2 единицы больше. Таким образом, два элемента, стоящих справа от определяемого, могут оказывать влияние на результаты анализа. Поскольку энергия  $\gamma$ -квантов, возникающих при делении  ${}^{235}\text{U}$ , не превышает 10,5 МэВ, а порог реакции ( $\gamma, p$ ) для подавляющего большинства элементов выше этой величины, то эта реакция крайне редко может быть источником помех.

Помехи от реакции на быстрых нейтронах могут быть много серьезнее. Уровень помех от второй и третьей реакций зависит от величины потока быстрых нейтронов в месте облучения. Обычно эти реакции мешают при определении двух соседних элементов, находящихся слева от макрокомпонента.

Величину возможной систематической ошибки, возникающей от реакций на быстрых нейтронах, можно оценить теоретически или экспериментально. Обозначим радиоактивные продукты ядерных реакций следующими символами:  $B$  – радиоактивный изотоп, образующийся по основной реакции ( $n, \gamma$ ) из определяемого элемента;  $B^*$  – радиоактивный изотоп определяемого элемента, но образующийся по реакции ( $n, p$ ) или ( $n, \alpha$ ) из соседнего мешающего элемента. В принципе радиоактивные изотопы  $B$  и  $B^*$  могут быть одинаковыми или различными. Первый случай самый неблагоприятный, так как радиоактивные ядра, образующиеся по обеим реакциям, нельзя определить отдельно с помощью каких-либо физических или химических методов. Поэтому в противоположность второму случаю помеху нельзя идентифицировать и количественно оценить при измерении активности конечного препарата.

Определенные помехи анализу могут создавать радиоактивные цепочки, когда в результате распада материнского изотопа соседнего элемента образуется дочерний радиоактивный изотоп определяемого элемента.

Степень влияния вторичных реакций пропорциональна квадрату потока нейтронов и растет с увеличением времени облучения. Следует отметить, что помехи, создаваемые различными ядерными реакциями и процессами, можно подразделить на две категории:

1) абсолютные помехи, когда мешающий процесс дает радиоактивный изотоп, идентичный с радиоактивным изотопом, образующимся по основной реакции;

2) разрешимые помехи, когда мешающий радиоактивный изотоп не идентичен с основным радиоактивным изотопом.

В случае абсолютных помех никакая дифференциация радиоактивных изотопов невозможна. Абсолютные помехи могут заметно ограничить чувствительность определения, ввести значительную ошибку в конечные результаты или даже сделать анализ полностью невозможным. В некоторых случаях уменьшить ошибку от абсолютной помехи можно правильным выбором условий облучения или введением соответствующей поправки. В случае разрешимых помех активность основного изотопа можно измерить в присутствии мешающего изотопа с помощью различных физических методов дискриминации.

Из всего сказанного следует, что при получении точных и надежных результатов активационного анализа для каждого определяемого элемента следует учитывать все возможные мешающие реакции и процессы. Особое внимание следует уделять помехам, возникающим из макрокомпонентов основы. Соответствующие расчеты позволяют оценить величину помех; иногда для этого могут потребоваться дополнительные эксперименты.

## **ОБЩИЙ ХОД АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА**

---

Активационный анализ имеет много общего с радиохимическим анализом, и часто его рассматривают как частный случай последнего. Лишь целенаправленное применение метода для качественного и количественного определения элементов в различных объектах и вытекающие из этого некоторые особенности позволяют выделить его в самостоятельный раздел аналитической химии.

### **Общая схема активационного анализа**

Общий ход активационного анализа складывается из ряда стадий. Количество стадий и их характер зависят от способа обработки образца до и после активации и методов получения конечных результатов. В активационном анализе возможны два основных варианта – радиохимический и инструментальный. Применение того или иного варианта зависит от поставленной задачи, анализируемого материала, ядерных характеристик определяемых элементов, возможностей аналитической лаборатории и некоторых других факторов. Основные стадии анализа в обоих случаях показаны на рис. 6.1.



Рис. 6.1. Общая схема активационного анализа

## Подготовка к облучению и облучение

В принципе активационный анализ не требует какой-либо специальной подготовки образца перед облучением. Образцы можно облучать в твердом, жидком или газообразном состоянии непосредственно после отбора пробы. Более того, когда требуется реализация максимальной чувствительности активационного анализа, любые манипуляции с образцом перед облучением крайне нежелательны, так как это потенциальный источник загрязнений.

В большинстве случаев единственные операции, которые выполняются перед облучением, – отбор пробы и упаковка ее для облучения. На этой стадии необходимо соблюдать ряд предосторожностей, чтобы быть уверенным в надежности получаемых результатов. Прежде всего необходимо, чтобы проба была взята из надежного источника с соблюдением всех правил, исключающих загрязнение или частичную потерю отдельных компонентов.

Вес пробы, отбираемой для облучения, определяется рядом причин: количеством имеющегося материала, стремлением достигнуть максимальной концентрационной чувствительности, уровнем радиационной опасности от облученной пробы, степенью самоослабления потока нейтронов и т. д. В большинстве случаев при облучении в реакторе вес пробы составляет примерно 1 г.

Иногда для повышения концентрационной чувствительности применяют навески большего веса, однако навески более 10 г в реакторах облучают очень редко. Лишь при облучении с помощью источников со средним и слабым потоком нейтронов применяют навески 100 г и более. При облучении в реакторах весьма успешно используют небольшие навески в несколько миллиграммов и даже микрограммов.

При отборе пробы следует избегать попадания посторонних загрязнений, источниками которых могут быть пыль из помещения или различные вещества с инструментов, используемых для отбора пробы. Пыль – серьезный источник загрязнений, к тому же трудно контролируемый. Состав пыли сильно меняется в зависимости от местных условий. Особенно разнообразным может быть состав пыли в химических лабораториях, где количество используемых для работы веществ весьма велико.

Для уменьшения опасности загрязнений пробу желательно отбирать в отдельном помещении, в котором не работают с радиоактивными веществами и макроколичествами определяемых элементов. Отбирают пробы в специальном герметичном боксе из органического стекла. Для отбора твердых проб используют шпатели или пинцеты из полимерных материалов. Жидкие пробы обычно отбирают полиэтиленовой пипеткой.

Отобранную пробу переносят в герметичную ампулу для облучения. В качестве материала для этих ампул используют кварц, полиэтилен, алюминий и графит. Любой из этих материалов имеет низкое сечение поглощения тепловых нейтронов и устойчив к радиации; их можно получить достаточно чистыми. В то же время у каждого материала есть свои особенности. Алюминий, например, обычно содержит больше примесей, чем другие материалы; при наличии в потоке быстрых нейтронов в нем по реакции  $(n, \alpha)$  образуется  $^{24}\text{Na}$  с жестким  $\gamma$ -излучением. Из графита трудно изготавливать ампулы, а полиэтилен становится хрупким после непродолжительного облучения.

Перед отбором пробы ампулы промывают для удаления поверхностных загрязнений. Для этого используют различные растворители, неорганические кислоты или их смеси и воду. Все эти реагенты подвергают специальной очистке. Очень чистую воду получают при очистке ее ионообменным методом путем пропускания через катионит и анионит с последующей перегонкой в кварцевом аппарате. Кислоты обычно очищают многократной дистилляцией. Наиболее чистые кислоты получают, растворяя соответствующие газообразные продукты в воде, очищенной списанным выше способом. Алюминиевые ампулы очищают, например, последовательным промыванием бензолом, азотной кислотой и водой. Полиэтиленовые и кварцевые ампулы промывают бензолом или ацетоном, горячей смесью  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  или царской водкой и водой. Нельзя промывать ампулы хромовой смесью, так как ионы хрома сильно сорбируются стенками ампулы и плохо удаляются при последующем промывании. Промытые ампулы высушивают лучше всего в вакуумном эксикаторе при нагревании.

Следует иметь в виду, что пробы твердых веществ после облучения часто можно подвергнуть травлению, в результате чего поверхностные загрязнения удаляются. Однако для жидкостей такая процедура исключена, и поэтому требуется особая осторожность при их отборе. При анализе жидкостей на содержание следов элементов встречается еще одна трудность, связанная с адсорбцией определяемых элементов на стенках ампулы. Адсорбция может привести к частичной или даже полной потере определяемого элемента.

В некоторых случаях возникает необходимость в проведении перед облучением дополнительных операций. Для твердых тел наиболее часто встречающаяся операция – измельчение пробы. Порошкообразная проба быстрее разлагается, если применяется радиохимический вариант, и дает лучшую воспроизводимость геометрических условий при инструментальном анализе. Иногда измельчение большого исходного образца необходимо для отбора средней пробы. Порошкообразная проба необходима также при анализе сильных поглотителей нейтронов, чтобы можно было использовать разбавление наполнителем, слабо поглощающим нейтроны.

Для жидкостей чаще всего требуется упаривание, которое позволяет уменьшить объем анализируемого раствора или даже полностью удалить жидкость. При анализе биологических объектов используют высушивание и озоление. В ряде случаев для концентрирования определяемых элементов применяют химические методы – ионный обмен, экстракцию, осаждение и др.

Однако любые дополнительные операции, выполняемые с образцом перед облучением, увеличивают опасность загрязнений и сводят на нет одно из преимуществ активационного анализа. При проведении таких операций, как упаривание, высушивание и сжигание, имеется также опасность потерь летучих компонентов. Поэтому, когда возможно, следует избегать всяких дополнительных операций и проводить определение непосредственно в первоначально отобранной пробе.

Важная стадия в подготовке облучения – приготовление стандартов определяемых элементов. Обычная процедура состоит в растворении известного количества металла или чистой соли с последующим разбавлением до необходимой концентрации. Часто готовят растворы первичных эталонов, которые имеют относительно высокую концентрацию элемента ( $>100$  мкг/мл). Эти первичные эталонные растворы используют в течение длительных сроков и поэтому хранят в полиэтиленовых бутылках, чтобы исключить изменение концентрации за счет адсорбции на стенках. Эталонные растворы легко гидролизующихся элементов подкисляют в необходимой степени.

Дальнейшая процедура состоит либо в разбавлении первичного эталона до меньшей концентрации и отборе аликвоты, либо во взятии небольшой пробы с помощью микропипетки прямо из первичного эталона. Количество элемента в стандарте удобнее брать на два-три порядка выше рассчитанной чувствительности определения, что соответствует примерно  $10^{-5}$ – $10^{-9}$  г. Брать большие количества элементов не следует из-за опасности самоэкранирования и слишком высокого уровня наведенной активности. Лишь элементы, дающие достаточно короткоживущие радиоактивные изотопы, можно взять с некоторым запасом на случай какой-либо непредвиденной задержки анализа после облучения.

Растворы стандартов отбирают в отдельные ампулы из кварца или полиэтилена. Стандарты можно облучать либо в растворе, либо после высушивания. Готовые ампулы со стандартами запаивают. Иногда стандарты облучают в кварцевых бюксах. Возможен другой способ приготовления стандартов, когда небольшой раствор эталонного раствора переносят на полоску из алюминия или фильтровальной бумаги. После высушивания полоску со стандартом сверху и снизу покрывают полосками из алюминия и сворачивают в трубочку. Очевидно, такая методика пригодна только для нелетучих элементов.

Образцы и стандарты, подготовленные к облучению, укладывают в алюминиевый контейнер как можно ближе друг к другу. Это вызвано тем, что в реакторах наблюдается значительный градиент потока нейтронов. Например, в реакторе «Merlin» градиент равен 2 % на 10 см в вертикальном направлении и 2 % на 1,8 см в горизонтальном, а в реакторе TRIGA в обоих направлениях градиент равен 5 % на 2,4 см. Значительный градиент потока нейтронов наблюдается и у нейтронных генераторов. Для исключения ошибки за счет градиента потока требуется принимать специальные меры предосторожности. Простейшая из них – размещение образца и стандарта при облучении по возможности ближе друг к другу. Иногда для этого применяют особое вращающее устройство. Некоторые исследователи ампулу с образцом оборачивают несколькими фольгами с нанесенным на них стандартом. Фольги располагают на некотором расстоянии друг от друга. Полученные данные используют для оценки средней величины активности стандарта.

Подготовленные образцы и стандарты облучают в реакторе в условиях, оптимальных для решения поставленной аналитической задачи. Поток нейтронов обычно задается имеющимся в наличии источником, поэтому остается только определить длительность облучения. Уже отмечалось, что для получения максимальной чувствительности в данных условиях требуется облучение в течение 5–10 периодов полураспада образующегося радиоактивного изотопа. Но иногда приходится ограничиваться более коротким облучением, что может обуславливаться режимом работы источника нейтронов, слишком большим периодом полураспада радиоактивного изотопа, образованием высокого уровня мешающей активности в матрице или примесях и другими причинами.

Многие элементы при облучении дают два или более радиоактивных изотопа, имеющих различные ядерные характеристики, и в частности период полураспада. По периоду полураспада радиоактивные изотопы можно разбить условно на три группы: короткоживущие ( $T_{1/2} < 1$  час), среднеживущие ( $1 \text{ час} < T_{1/2} < 100 \text{ час}$ ) и долгоживущие ( $T_{1/2} > 100 \text{ час}$ ). Использование для анализа каждой группы изотопов имеет свои достоинства и ограничения.

Применение короткоживущих изотопов в некоторых случаях в силу благоприятного сочетания ядерных характеристик дает более высокую чувствительность, а для отдельных элементов при облучении тепловыми нейтронами – это единственный способ определения, так как активация этих элементов приводит к образованию только короткоживущих изотопов.

С помощью короткоживущих изотопов удается создавать исключительно экспрессные методы анализа, так как длительность облучения до насыщения является короткой, а время, затрачиваемое на промежуточные операции и измерения, по необходимости должно быть мало. Непродолжительное облучение часто позволяет избежать заметной активации основы, что упрощает анализ.

Малый период полураспада дает возможность для сравнительно простой и быстрой идентификации радиоактивного изотопа по кривой распада. В ряде случаев короткоживущий изотоп обладает излучением, более благоприятным для измерения. При бездеструктивном анализе имеется возможность повторной активации пробы после распада короткоживущих активностей, что позволяет увеличить точность определения.

Однако применение короткоживущих изотопов имеет и свои ограничения, которые в основном связаны с быстрым распадом их активности. Очевидно, что работа с короткоживущими изотопами должна проводиться непосредственно у источника излучения, который к тому же должен быть оборудован системой для быстрой транспортировки облученных образцов. Все вспомогательные операции, в том числе и химическое разделение, должны быть быстрыми, что часто не дает возможности достигнуть необходимой степени радиохимической чистоты. Особенность использования короткоживущих изотопов заключается в ограниченном числе элементов, одновременно определяемых из одной навески.

Средне- и долгоживущие изотопы позволяют проводить анализ в более спокойной обстановке, часто в лабораториях, удаленных от реактора, и одновременно определять значительное число элементов. Длительность облучения довольно велика и определяется стремлением достигнуть желаемой чувствительности для наиболее долгоживущих изотопов, но в то же время облучение более одной недели используют очень редко.

Иногда для получения данных о возможно большем числе примесей проводят анализ параллельных проб материала по короткоживущим, средне- и долгоживущим изотопам.

При работе реактора выделяется тепло, и поэтому температура в активной зоне повышена. В исследовательских реакторах температура в активной зоне обычно невелика и часто не превышает 50 °С. Облучаемые образцы должны выдерживать длительное пребывание в условиях повышенной температуры. Особенно это относится к жидкостям, которые, как правило, облучаются запаянными в кварцевые ампулы. Чтобы в ампуле под действием температуры не могло развиваться высокое давление, способное разорвать ее, ампулу заполняют жидкостью менее чем на  $\frac{1}{3}$  объема. Запаянную ампулу испытывают на устойчивость к давлению, нагревая ее в течение 24 часов при температуре 100° С.

При облучении в реакторе образцы подвергаются также значительному радиационному воздействию со стороны интенсивных потоков  $\gamma$ -квантов и нейтронов. Хотя в целом радиационное изменение образца не влияет на результаты активационного анализа, имеются два процесса, которые могут вызвать некоторые затруднения. Под действием радиации многие вещества разлагаются (иногда с выделением газообразных продуктов). Если при этом разовьется большое давление, то это может вызвать взрыв ампулы во время облучения или при ее вскрытии. В таких случаях, если возможно, образцы лучше облучать в открытой ампуле. Конечно, выделяющиеся при этом газы не должны быть сильно радиоактивными.

Другая трудность связана с тем, что при облучении некоторые вещества, главным образом органические, полимеризуются, превращаясь в соединения, которые плохо разлагаются, если необходимо применить радиохимический вариант. Чтобы обойти это затруднение, требуется облучать образцы меньшей интегральной дозой или предварительно их подготавливать соответствующим образом.

## Анализ облученных образцов

В результате облучения в анализируемом образце возникает целый ряд радиоактивных изотопов, которые получаются из изотопов элементов, входящих в состав образца либо в качестве примесей, либо макрокомпонентов. Таким образом, дальнейшая задача состоит в том, чтобы измерить интенсивность излучения данного радиоактивного изотопа на фоне излучения других радиоактивных изотопов, присутствующих в образце. Эта задача может быть решена либо с помощью средств и методов ядерной физики, либо путем применения химического выделения соответствующих элементов.

Первый способ – основа инструментального варианта активационного анализа. Для получения необходимой избирательности анализа в этом варианте широко применяют вариацию условий облучения (тип бомбардирующих частиц, их энергию, время облучения и т. д.) и особенности схем распада определяемых радиоактивных изотопов (тип излучения, период полураспада, энергия излучения и т. д.).

Поскольку при использовании физических средств анализа ядерного излучения радиоактивные изотопы можно определять непосредственно из облученного образца, то нет необходимости в какой-либо обработке образца между облучением и измерением. При быстрой доставке образца на измерение получают исключительно экспрессные методы анализа, часто использующие радиоактивные изотопы с периодом полураспада всего в несколько секунд. Другие достоинства инструментального варианта – малая трудоемкость и высокая экономичность анализа. В сочетании с современной вычислительной техникой инструментальные методы образуют полностью автоматизированный активационный анализ, выполняемый практически без участия человека.

Однако в практическом применении инструментального метода имеются и определенные трудности, связанные с невысокой разрешающей способностью используемых приборов, сложностью обработки результатов измерений и невозможностью применить этот метод к определению следов примесей в объектах, которые сами сильно активируются в процессе облучения.

Что касается радиохимического варианта, то его можно применять для определения большей части элементов периодической системы независимо от основы образца, конечно, при условии, что определяемый элемент образует при облучении достаточно долгоживущий радиоактивный изотоп. Метод в целом более чувствительный и точный, чем инструментальный, и позволяет определять большое число элементов из одной навески. Недостатки метода – трудоемкость и длительность. По этой причине в радиохимическом варианте находят применение в основном достаточно долгоживущие радиоактивные изотопы ( $T_{1/2} > 30$  мин). Лишь экспрессные методики химического разделения позволяют использовать весьма короткоживущие изотопы ( $T_{1/2} > 2$  мин).

После облучения ампулы извлекают из алюминиевого контейнера и вскрывают. Первыми, как правило, вскрывают и передают в дальнейшую обработку ампулы с образцами. При анализе образцов твердых тел, облученных в виде сплошного куска или крупнокристаллического порошка, первой операцией обычно является поверхностное протравливание. Обработка образца реагентами, растворяющими тонкий поверхностный слой, позволяет удалить загрязнения, сорбированные на ней во время отбора пробы и подготовки ее к облучению. Тонкоизмельченные пробы протравливанию, как правило, не подвергают.

Затем к анализируемому образцу добавляют раствор, содержащий определенное количество неактивных носителей определяемых элементов, и растворяют образец каким-либо подходящим способом. Для элементов, имеющих более чем одно стабильное валентное состояние, необходимо создать условия, которые обеспечивают полный химический обмен между носителем и соответствующим радиоактивным изотопом. В противном случае могут иметь место значительные потери радиоактивного изотопа, а химический выход носителя не будет соответствовать выходу радиоактивного изотопа. Это соответственно приведет к искажению результатов анализа.

Для обеспечения полного обмена между носителем и радиоактивным изотопом необходимо соблюдение нескольких общих правил:

- 1) носители вводить до растворения образца;
- 2) носители вводить в виде растворимого соединения, которое не осаждается реагентами, используемыми для разложения образца;
- 3) когда возможно, проводить цикл окислительно-восстановительных реакций;
- 4) комплексообразующие реагенты, которые образуют устойчивые ковалентные связи с определяемыми элементами, должны отсутствовать в растворах, используемых на этой начальной стадии;
- 5) исследовать возможные потери на этой стадии радиоактивного изотопа путем улетучивания, образования радиоколлоидов или любым другим путем.

Количество вводимых носителей зависит в основном от методов разделения, которые используют в последующих стадиях. Если из одной навески образца определяют большое количество элементов, то применяют схемы систематического анализа. Эти схемы могут быть последовательными (с разделением элементов сначала на группы и последующим выделением каждого элемента из соответствующей группы) или дробными (когда небольшие группы элементов выделяют из отдельных аликвотных частей исходного раствора). Первый вариант несколько сложнее в разработке и выполнении, а второй фактически связан с потерей чувствительности.

Для разделения и выделения элементов можно использовать практически любые аналитические методы. Наиболее общие и получившие широкое применение в активационном анализе методы – осаждение, экстракция и ионообменная хроматография. Основными характеристиками методов разделения являются трудоемкость, затраты времени на выделение одного элемента и чистота разделения. В тех случаях, когда одностадийное выделение не дает необходимой радиохимической чистоты фракций, применяется ряд последовательных операций радиохимической очистки.

При разработке методик радиохимической очистки следует руководствоваться следующими правилами. Требуемая степень радиохимической чистоты достигается более быстро и эффективно, когда в отдельных стадиях используются разные методы разделения. Так, последовательное использование осаждения, ионного обмена и экстракции оказывается много эффективнее, чем многократное повторение любой из этих стадий. Другое правило – обязательное включение в радиохимическую схему высокоспецифичных методик выделения определяемого элемента. И, наконец, все операции радиохимического разделения желательно отрабатывать таким образом, чтобы они были количественными. При этом увеличивается общий химический выход и соответственно возрастает чувствительность.

По затратам времени, необходимым для выделения одного элемента, основные методы разделения располагаются в следующем порядке: экстракция 5–10 мин.; ионообменная хроматография 10–15 мин.; метод осаждения – 20–30 мин. По трудоемкости методы располагаются в следующем порядке: ионообменная хроматография < экстракция < метод осаждения. Этот порядок обусловлен необходимыми затратами ручного труда и возможностью автоматизации процесса разделения. Разделение с помощью хроматографических методов требует минимума ручных операций и легко поддается автоматическому регулированию, в то время как метод осаждения требует большого числа ручных операций, автоматизировать которые весьма сложно.

Стандарты вымывают из ампул, в которых они облучались, с помощью реагентов с введенными в них носителями соответствующих элементов. Если активность стандарта велика, то его переносят в мерную колбу и разбавляют до необходимого объема. Для дальнейших операций отбирают аликвотную часть раствора. Стандарты с небольшой активностью не разбавляют.

В дальнейшем стандарт можно подвергнуть той же химической обработке, какая применяется для фракций, выделяемых из образцов, но чаще для них делают только небольшую радиохимическую очистку.

### **Получение конечных результатов**

Вследствие большой проникающей способности  $\gamma$ -излучения можно измерять активность как твердых, так и жидких проб. Поэтому активность  $\gamma$ -излучателей можно измерять сразу же по выделении в виде осадка или непосредственно в растворе. Важно только, чтобы строго соблюдались геометрические условия при измерении стандарта и препарата. Это означает, что при измерении жидких препаратов их необходимо перенести в стандартные кюветы, которые заполняют раствором до одинакового уровня, твердые препараты также должны иметь определенные объем и площадь. Состав раствора или твердого осадка обычно не влияет на результаты измерений, если  $\gamma$ -излучение достаточно жесткое. Это существенно лишь для мягких  $\gamma$ -излучателей.

Объемы жидких препаратов не следует делать слишком большими, так как это ухудшает геометрические условия измерения и уменьшает эффективность регистрации. Более сложная подготовка требуется, если необходимо получить точные результаты при измерении  $\beta$ -излучения. На результаты измерения  $\beta$ -активных препаратов значительное влияние оказывают поглощение и рассеяние  $\beta$ -частиц в веществе источника, подложке и других материалах. Поэтому точные измерения по  $\beta$ -излучению требуют, чтобы определяемый элемент и его стандарт поступали на измерение в одной химической форме и чтобы количество вещества на мишенях и геометрические условия были стандартными.



Измеряемые препараты обычно наносят ровным слоем на стандартные мишени. В частности, для этого удобны алюминиевые тарелочки, в углубления которых помещают препарат. Для перенесения препарата на измерительную мишень можно использовать взвесь осадка в какой-либо жидкости с последующим высушиванием. Жидкость подбирают так, чтобы при высушивании осадок располагался ровным слоем, который бы при этом не растрескивался и не отслаивался. Перед измерением препараты необходимо высушить. Соединение, выбранное для конечного определения, не должно быть гигроскопичным. Для ускорения подготовки препарата лучше всего переносить его на мишень с помощью легколетучих жидкостей. Подготовка препарата значительно упрощается, если количество носителя мало. Уменьшение количества носителя позволяет также уменьшить объемы растворов, получающихся в процессе разделения, и увеличить скорость разделения. Поскольку при разделении и радиохимической очистке элементов для ускорения анализа и повышения специфичности обычно не добиваются полного (100 %-ного) выхода, то необходимо определить поправку на химический выход. Возможны три основных способа определения химического выхода. Наиболее часто используется гравиметрическое определение, т. е. элемент переводится в соответствующую весовую форму, и по количеству его в конечном осадке, зная количество введенного носителя, рассчитывают химический выход. Химический выход может определяться из отдельной аликвоты раствора до или после проведения измерений. Наиболее простой способ состоит в нанесении определяемого элемента в весовой форме на измерительную мишень и определении веса осадка. При гравиметрическом методе определения химического выхода количество носителя должно быть более 5 мг. Химический выход можно определить и с помощью таких физико-химических методов, как колориметрия, микротитрование и др. В этих случаях количество носителя может быть менее 1 мг.

Другой способ – введение в анализируемый раствор перед разделением известного количества радиоактивного индикатора определяемого элемента с характеристиками распада, отличающимися от соответствующих характеристик радиоактивного изотопа, который используется для активационного определения. После радиохимического выделения, используя различие характеристик, по выходу радиоактивного индикатора определяют химический выход элемента. Для этого, например, можно использовать различия в типе распада, энергии излучения и периоде полураспада. Чаще всего используют последний случай. Тогда при растворении облученного образца вводят долгоживущий радиоактивный индикатор небольшой активности. После измерения активности и последующего распада более короткоживущего радиоактивного изотопа измеряют активность долгоживущего индикатора и рассчитывают химический выход. Недостаток такого метода в понижении чувствительности определения, так как введение долгоживущего индикатора равносильно увеличению фона счетчика. В этом отношении более благоприятен обратный случай, когда период полураспада индикатора меньше, чем радиоактивного изотопа.

Последний метод состоит в повторном облучении выделенного и измеренного препарата. Так как количество элемента в препарате велико, то облучение может быть коротким, а отсутствие помех позволяет непосредственно измерять активность. В результате, используя короткое облучение, транспортировку образца с помощью пневмопочты и быстрое измерение, химический выход можно определить всего за несколько минут.

Одна из стадий анализа – проверка радиохимической чистоты выделенных препаратов путем измерения периода полураспада и энергии ( $\beta$ - или  $\gamma$ -излучения). Первый способ преимущественно используют для относительно короткоживущих изотопов. Для надежной идентификации все способы требуют достаточно большой начальной активности радиоактивного изотопа, которая примерно на два-три порядка должна превышать фон используемого детектора.

Во всех случаях эффективность выбранной схемы разделения можно проконтролировать методом радиоактивных индикаторов. Для этого в искусственно приготовленный исходный раствор вводят радиоактивный индикатор одного из определяемых элементов или какой-либо возможной примеси и в соответствии с разработанной схемой выделяют элементы, эффективность радиохимической очистки которых хотят оценить. Отношение исходной активности к активности радиоактивного индикатора, которая попадает в конечную фракцию исследуемого элемента, является мерой эффективности выбранной схемы выделения и называется коэффициентом очистки относительно элемента, радиоактивный индикатор которого был введен в исходный раствор.

Проводя такую операцию для всех элементов, которые могут быть потенциальными источниками радиохимических загрязнений данной фракции, можно оценить общую эффективность метода химического выделения определяемого элемента. В значительном числе случаев активационного анализа достаточен коэффициент очистки порядка  $10^4$ – $10^5$ , хотя в ряде случаев может потребоваться

коэффициент очистки выше  $10^6$ . Кстати сказать, подобная процедура позволяет оценить и химический выход, который получается в выбранной схеме разделения.

Анализ заканчивается расчетом количества определяемых элементов в анализируемом образце.

## ТОЧНОСТЬ АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Определение количественного содержания элементов с помощью активационного анализа требует выполнения значительного числа различных операций, каждая из которых – потенциальный источник ошибок. Часть этих операций – общая с другими аналитическими методами, другая – специфична для активационного анализа. К первым, например, относятся взвешивание, измерение объема растворов и т. д. Известно, что для каждой из этих аналитических операций при аккуратной работе можно обеспечить высокую точность; относительная стандартная ошибка для них обычно не превышает 2 %.

Для активационного анализа специфичны следующие источники ошибок:

- 1) градиент потока нейтронов;
- 2) ослабление потока нейтронов матрицей;
- 3) мешающие ядерные реакции и процессы;
- 4) неконтролируемые потери активности в радиохимических операциях за счет неполного обмена, адсорбции, улетучивания и т. д.;

- 5) процесс измерения активности (самопоглощение излучения, геометрия, стабильность измерительной аппаратуры и т. д.). Для инструментального варианта большое значение имеет обработка результатов измерения, т. е. разложение  $\gamma$ -спектров, кривых распада и т. д.;

- 6) статистика счета радиоактивности.

Источники ошибок, перечисленные в пунктах 1–4, и меры, дающие возможность их уменьшить или проконтролировать, подробно обсуждались ранее. Было обращено также внимание на необходимость строгого соблюдения одинаковых условий измерения стандартов и исследуемых препаратов при использовании относительного метода.

Следует отметить, что источники ошибок, перечисленные в пунктах 1–5, в большинстве случаев поддаются контролю. При аккуратной работе и принятии ряда предосторожностей их можно довести до минимума, и в пределе точность активационного анализа будет ограничиваться статистической природой радиоактивного распада.

Относительная статистическая ошибка измерения активности выражается формулой

$$\delta = \frac{\sqrt{\left(\frac{I_a}{t_a} + \frac{I_\phi}{t_\phi}\right)}}{I_a - I_\phi},$$

где  $I_a$  – скорость счета активности препарата вместе с фоном;  $I_\phi$  – фон прибора;  $t_a$  и  $t_\phi$  – время измерения активности препарата и фона.

Статистическая обработка полученных результатов позволила оценить величину стандартного отклонения отдельного определения (при 95%-ном доверительном уровне) для каждого из исследованных методов:

- а) эмиссионная спектрография – 40 %;
- б) полярография – 25 %;
- в) нейтронный активационный анализ – 20 %;
- г) абсорбционная спектрофотометрия – 10 %.

Хотя эти данные в общем ориентировочные, так как при их получении не учитывалось влияние матрицы, тем не менее очевидно, что нейтронный активационный анализ имеет хорошую точность по сравнению с другими методами анализа следов. Если при этом учесть, что активационный анализ на тепловых нейтронах во многих случаях по чувствительности значительно превосходит остальные рассмотренные методы, то можно утверждать, что он в настоящее время является одним из лучших методов определения следов элементов.

Важные достоинства активационного анализа с помощью нейтронного генератора: возможность выполнения анализа инструментальным методом, быстрота анализа и возможность определения элементов, являющихся трудными для других методов. Однако для получения хорошей точности

определений необходимо разработать методы для исключения ошибок, основные источники которых – нестабильность и большой градиент потока нейтронов.

Большой градиент обусловлен обратной пропорциональностью потока нейтронов квадрату расстояния. Нестабильность потока нейтронов через образец объясняется несколькими причинами: нестабильностью работы ионного источника, неравномерностью распределения и «выгорания» трития по площади мишени, смещением пучка ионов и т. д.

Для устранения указанных источников ошибок требуется хорошая воспроизводимость геометрических условий при облучениях и надежные методы контроля интенсивности нейтронного потока. Для контроля интенсивности потока нейтронов можно использовать стандарт и монитор.

Правильная система контроля потока нейтронов дает возможность заметно улучшить результаты, позволяя получить для различных образцов относительную квадратичную ошибку в пределах 2–7 %. Эта ошибка в некоторых случаях много больше, чем статистическая ошибка счета активности. Величина ее в этих случаях определяется плохой воспроизводимостью положения образца при облучении и счете (ошибка положения), различием среднего потока нейтронов в образцах (объемная ошибка) и локальными колебаниями потока нейтронов.

Что касается первого и последнего факторов, то их влияние можно исключить, если вращать образец во время облучения. С объемной ошибкой дело обстоит несколько сложнее. Эта ошибка обусловлена различиями в объеме, плотности и самоослабления потока анализируемыми образцами. Первые две причины исключаются при использовании одинаковых ампул и тщательном уплотнении проб при подготовке к облучению. Ошибку от самоослабления можно уменьшить путем калибровки монитора по эталонам, имеющим одинаковый состав с анализируемыми образцами. Применение вращения образца и устройства для контроля самоослабления потока нейтронов позволяет уменьшить относительную квадратичную ошибку определения. Основным источником этой ошибки – статистический характер радиоактивности.

## ГЛАВА 7. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДИСКРИМИНАЦИИ, ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В отличие от химических методов анализа продуктов активации, основывающихся на различии химических свойств элементов, физические (инструментальные) методы для отдельного определения элементов используют характерные параметры распада их радиоактивных изотопов. Наиболее характерные параметры схемы распада – тип радиоактивного распада, энергия излучения и период полураспада. Эти характеристики и используются наиболее часто для дискриминации радиоактивных изотопов.

Дополнительные возможности для отдельного определения радиоактивных изотопов дают также такие особенности схем распада, как временная связь между различными ( $\beta$ ,  $\gamma$ ) или одинаковыми ( $\gamma$ ,  $\gamma$ ) видами излучения, аннигиляционное излучение и т. д. Хорошие результаты дает совместное использование двух параметров, например периода полураспада и энергии излучения. При активационном анализе повысить избирательность определения элементов можно также соответствующим выбором времени облучения и охлаждения анализируемого образца.

Очень важная особенность физических методов – возможность проведения анализа без разрушения образца. В отсутствие помех, обусловленных активацией основы, время между концом облучения и началом измерения активности сокращается до нескольких секунд, поэтому можно измерять активность радиоактивных изотопов, имеющих очень короткие периоды полураспада (от нескольких секунд). В результате практического использования короткоживущих изотопов разработаны исключительно экспрессные методы анализа, длительность которых составляет всего несколько минут.

Физические методы играют очень важную роль как надежные способы контроля эффективности тех или иных химических операций при разработке схем систематического анализа примесей при их активационном определении в различных материалах. Их широко используют также для проверки радиохимической чистоты фракций, выделенных при проведении серийных анализов химическими методами.

Недостаток физических методов дискриминации заключается в невысокой разрешающей способности. Методы нельзя применить для анализа очень сложных смесей радиоактивных изотопов, и, как правило, они не действенны при большом различии уровней активности определяемых радиоактивных изотопов.

### АНАЛИЗ ПО ПЕРИОДУ ПОЛУРАСПАДА

Как известно, закон радиоактивного распада выражается уравнением

$$N = N_0 \cdot e^{-0,693 \cdot t / T_{1/2}}.$$

Распад радиоактивного изотопа удобно представлять графически, откладывая по оси ординат логарифм отношения  $\ln(N/N_0)$ , а по оси абсцисс – время, прошедшее с момента начала измерения распада активности. При этом распад радиоактивного изотопа изображается прямой линией, наклон которой определяет период полураспада. Поскольку период полураспада – величина постоянная и характерная, то ее можно использовать для идентификации радиоактивного изотопа.

Если анализируемый препарат состоит из смеси нескольких радиоактивных изотопов с различными периодами полураспада, то суммарная кривая распада будет иметь сложный характер. Анализируя такую кривую, можно определить период полураспада и количество каждого компонента. Полученные значения периодов полураспада позволяют найти по таблицам, какие радиоактивные изотопы содержатся в смеси.

Например, кривую распада, состоящую из двух компонентов, анализируют следующим образом (рис. 7.1).

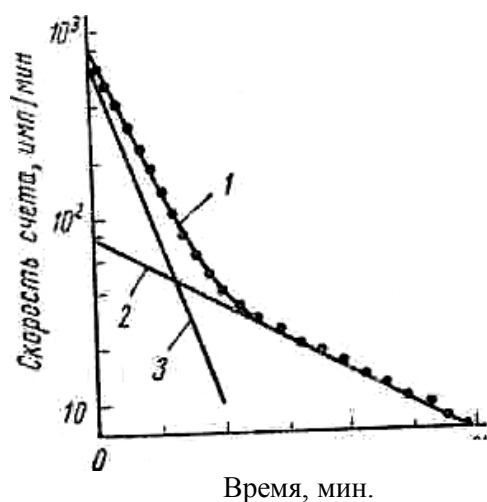


Рис. 7.1. Анализ кривой распада вещества, состоящего из двух компонентов:  
1 – измеренная кривая распада; 2 – кривая распада долгоживущего изотопа ( $T_{1/2} = 10$  мин); 3 – кривая распада короткоживущего изотопа ( $T_{1/2} = 2,2$  мин.)

Суммарная кривая распада наносится на график в полулогарифмическом масштабе. Нетрудно видеть, что получившаяся сложная кривая по мере распада короткоживущего изотопа переходит в прямую линию. Эту прямую линию, соответствующую распаду долгоживущего радиоактивного изотопа, экстраполируют до оси ординат и по ее наклону определяют период полураспада долгоживущего изотопа. Вычитая затем активность долгоживущего радиоактивного изотопа из суммарной кривой распада, получают кривую распада короткоживущего изотопа. Полученная кривая в полулогарифмическом масштабе дает прямую линию с большим наклоном. Анализ смеси, состоящей из большого числа компонентов, производится аналогичным образом.

Обработку результатов измерений кривой распада можно выполнить и методами математического анализа. Наиболее надежные из них, по-видимому, – метод наименьших квадратов и метод преобразований Фурье.

Однако методы анализа кривых распада можно успешно использовать только в том случае, если выполняется целый ряд условий. Прежде всего необходимо, чтобы периоды полураспада компонентов заметно различались. Надежно можно определить радиоактивные изотопы, периоды полураспада которых различаются не менее чем в 1,5 раза. Для получения точных и надежных результатов надо иметь достаточно большое число точек на кривой распада, которая должна быть прослежена в течение нескольких периодов полураспада всех радиоактивных изотопов, входящих в состав смеси. И, наконец, требуется довольно высокий начальный уровень активности, чтобы позволить измерять кривую распада с необходимой точностью в течение достаточно длительного времени. Последнее условие предъявляет высокие требования к стабильности счетной аппаратуры, воспроизводимости условий измерения и т. д.

Из этих условий вытекают и ограничения метода: трудоемкость, длительность получения результатов и низкая избирательность при анализе сложных смесей радиоактивных изотопов. Обычно анализ кривых распада применяется только при определении сравнительно короткоживущих изотопов ( $T_{1/2} < 3$  дня) и для смесей, состоящих не более чем из трех компонентов.

Серьезный недостаток метода в применении к задачам активационного анализа заключается в сильной зависимости чувствительности и точности определения от состава смеси радиоактивных изотопов, образующихся при активации. Очевидно, что при анализе кривых распада долгоживущие активности будут фоном для короткоживущих активностей. Статистические колебания этого фона определяют минимальную активность короткоживущих изотопов, которая может быть достоверно зарегистрирована, и часто вносят значительную ошибку в полученную величину их активности.

В практике активационного анализа определение периода полураспада чаще всего используют для контроля радиохимической чистоты фракций, выделенных методами химического анализа. Этот метод контроля очень чувствителен к посторонним радиоактивным примесям с отличающимся периодом полураспада, наличие которых нарушает линейный ход кривой распада, изображенной в полулогарифмическом масштабе. Однако если при активации какого-либо элемента образуются два или более радиоактивных изотопа, то выявить посторонние радиоактивные примеси этим методом уже труднее.

В силу отмеченных ограничений метод анализа кривых распада значительно реже используют для идентификации и количественного определения компонентов непосредственно из облученного образца. Обычно этот метод применяют для определения основных компонентов образца (при содержании  $> 0,01 \%$ ), и лишь в особо благоприятных случаях удастся определить примеси с более низким содержанием.

Пожалуй, наиболее успешно метод разложения кривых распада используют для определения некоторых элементов в пробах руд, пород, рудных концентратов и т. д. Так, в ряде работ этот метод использовали для активационного анализа горных пород без химического разделения. Для облучения образцов применяли  $\text{PoBe}$ -источник с активностью 3–10 Ки. Эту методику использовали для определения ванадия ( $> 0,1 \%$ ), индия ( $> 0,01 \%$ ) и некоторых других элементов.

В целом в силу свойственных ему ограничений метод анализа по периоду полураспада обычно не выдерживает конкуренции с анализом по энергии  $\gamma$ -излучения, который является более избирательным, быстрым и точным и поэтому нашел преимущественное применение в активационном анализе. Очень часто период полураспада используется только как дополнительный фактор для повышения избирательности и надежности  $\gamma$ -спектрометрического метода.

Имеется довольно обширная область, в которой анализ по периоду полураспада может оказаться практически ценным методом. Речь идет о бездеструктивном анализе образцов методом фотоактивационного анализа, в результате которого часто образуются короткоживущие  $\beta^+$ -излучатели, распадающиеся без сопровождающего  $\gamma$ -излучения или с малым выходом  $\gamma$ -лучей. Аннигиляционное  $\gamma$ -излучение нельзя использовать для целей дискриминации, так как оно имеет одинаковую энергию (511 кэВ) для всех позитронных излучателей. Спектроскопия  $\beta$ -излучения при использовании толстых образцов затруднена вследствие искажения формы спектра.

## АНАЛИЗ ПО ЭНЕРГИИ $\beta$ -ИЗЛУЧЕНИЯ

Различие в энергии  $\beta^+$ -или  $\beta^-$ -излучения также используют в активационном анализе для идентификации и раздельного определения активированных элементов.

Важная особенность  $\beta$ -распада состоит в том, что  $\beta$ -частицы, испускаемые радиоактивными изотопами, всегда имеют непрерывный спектр энергий. Хотя форма  $\beta$ -спектра сходна у различных радиоактивных изотопов, однако каждый изотоп имеет характерное для него значение максимальной энергии  $\beta$ -излучения, по которому его можно идентифицировать. Максимальную энергию  $\beta$ -спектров определяют тремя методами: с помощью магнитных и сцинтилляционных бета-спектрометров и методом поглощения.

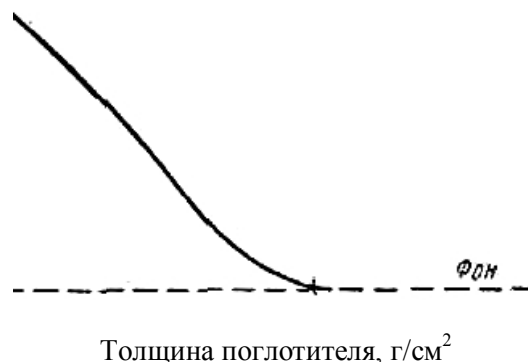


Рис. 7.2. Определение величины максимального пробега  $\beta$ -излучения методом поглощения

Магнитные бета-спектрометры не применяют в практике активационного анализа, так как они требуют больших активностей и довольно сложного оборудования. Зато последние два метода часто используют для контроля радиохимической чистоты выделенных фракций и количественного анализа смеси  $\beta$ -излучателей.

## Метод поглощения

Метод поглощения – наиболее простой и весьма распространенный при определении максимальной энергии  $\beta$ -излучения. При использовании этого метода между источником  $\beta$ -излучения и счетчиком помещают алюминиевые пластинки разной толщины и определяют зависимость скорости счета от толщины слоя алюминия. Толщину слоя алюминия увеличивают до тех пор, пока не будет достигнут почти постоянный уровень активности. Результаты измерений изображают на полулогарифмическом графике, откладывая по оси ординат логарифм интенсивности  $\beta$ -излучения, а по оси абсцисс – толщину поглощающего слоя. Место, где кривая поглощения сливается с линией фона, соответствует максимальному пробегу. Имеется целый ряд эмпирических соотношений между пробегом и энергией  $\beta$ -излучения, которые применимы только для определенных значений максимальной энергии  $\beta$ -частиц. Из них наиболее широкую область применения имеет соотношение

$$E_{\text{макс}} = 1,92 \sqrt{(R + 0,22R_{\text{макс}})},$$
$$0,05 < E_{\text{макс}} < 3 \text{ МэВ}.$$

Следует отметить, что метод анализа кривых поглощения, описанный здесь, дает значение максимальной энергии с точностью 10–15 %. Причем для достижения такой точности требуется достаточно высокий начальный уровень активности препарата [ $> (3-5) \cdot 10^3$  имп./мин.]. Для получения лучшей точности используют более сложные и трудоемкие методы.

Если методом поглощения анализируют суммарное излучение нескольких  $\beta$ -излучателей с простым спектром или одного  $\beta$ -излучателя со сложной схемой распада, компоненты с различной энергией  $\beta$ -излучения обнаруживают по наличию точек перегиба на кривой поглощения. При этом если смесь  $\beta$ -излучателей не очень сложна (2–3 компонента) и разница в энергиях  $\beta$ -излучения компонентов достаточно велика, то суммарную кривую поглощения можно разложить на отдельные составляющие.

Однако разложение сложных кривых поглощения – дело довольно трудное и часто неоднозначное, так как форма кривой поглощения зависит от особенностей распада радиоактивного изотопа и условий эксперимента. Прежде всего вид кривой поглощения (или форма  $\beta$ -спектра) зависит от максимальной энергии  $\beta$ -излучения, атомного номера изотопа и степени запрещенности  $\beta$ -перехода. Чем выше максимальная энергия  $\beta$ -излучения, тем больше в энергетическом спектре доля частиц высокой энергии и тем сильнее выпуклость на кривой поглощения. С другой стороны, чем выше порядковый номер радиоактивного изотопа и степень запрета  $\beta$ -распада, тем сильнее энергетический спектр смещен в область низких энергий, а форма кривой поглощения ближе к экспоненте.

Некоторые искажения в ход кривой поглощения вносит  $\gamma$ -излучение, сопровождающее  $\beta$ -распад. Сильное влияние на форму кривой поглощения оказывают условия эксперимента: геометрические условия, толщина препарата, материал и толщина подложки и т. д.

Из-за сложности учета всех факторов, необходимого для получения однозначных и надежных результатов при анализе сложных смесей  $\beta$ -излучателей, метод поглощения в практике активационного анализа используют в основном только в двух случаях:

- 1) для проверки радиохимической чистоты и контроля правильности выделения чистых  $\beta$ -излучателей;
- 2) для раздельного определения небольшого числа радиоактивных изотопов (не более трех), имеющих сильно различающиеся энергии  $\beta$ -излучения.

Метод поглощения, например, использовали для раздельного определения  $^{56}\text{Mn}$  и  $^{165}\text{Dy}$ , которые имеют почти одинаковые периоды полураспада, но различную энергию  $\beta$ -излучения ( $^{165}\text{Dy}$  –  $T_{1/2} = 2,5$  час.,  $E_{\beta} = 1,25$  МэВ;  $^{56}\text{Mn}$  –  $T_{1/2} = 2,6$  час.,  $E_{\beta} = 2,81$  МэВ). Активность образца, облученного тепловыми нейтронами, измеряли без поглотителя и с поглотителем толщиной  $500 \text{ мг/см}^2$ . Такой поглотитель полностью поглощает  $\beta$ -излучение  $^{165}\text{Dy}$ , он пропускает 15 %  $\beta$ -частиц  $^{56}\text{Mn}$ . В результате измерений получается ряд величин:  $A_1$  – активность образца без фильтра,  $A_2$  – активность образца с фильтром и  $f$  – отношение активностей  $^{56}\text{Mn}$  без фильтра и с фильтром, определенное по стандарту. Из этих данных нетрудно рассчитать активности отдельных компонентов:  $fA_2$  – активность  $^{56}\text{Mn}$ , а  $A_1 - fA_2$  – активность  $^{165}\text{Dy}$ . Метод позволил определить в неактивирующейся основе весом 500 мг наличие  $0,02 \text{ мкг Dy}$  в присутствии  $5 \text{ мкг Mn}$  с точностью 20 % для Dy и 10 % для Mn.

Для определения калия в силикатных минералах и породах используют дискриминацию  $\beta$ -излучения. Точность определения калия в них химическими методами невелика. Так, например, стандартное отклонение определения калия в граните G-1 и диабазе W-1, рассчитанное по результатам анализов ряда лабораторий, составило 6,8 % для гранита и 23 % для диабаза. Однако иссле-

дования по определению абсолютного возраста по калиевому методу требуют анализов с много более высокой точностью, достигнуть которой возможно лишь активационным анализом.

Анализируемый образец облучают 6 мин в реакторе [ $f = 5 \cdot 10^{12}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·сек)], охлаждают 30 час. и измеряют активность <sup>42</sup>K ( $E_\beta = 3,55$  МэВ,  $T_{1/2} = 12,5$  час.) на торцевом пропорциональном счетчике через алюминиевый поглотитель толщиной 700 мг/см<sup>2</sup> (для поглощения  $\beta$ -излучения других элементов) и 2000 мг/см<sup>2</sup> (для поглощения всего  $\beta$ -излучения и определения фона  $\gamma$ -излучения). Определению <sup>42</sup>K мешают большие количества некоторых жестких  $\beta$ -излучателей (As, Ga, In и др.). В отсутствие помех метод позволил измерить содержание калия в интервале 0,1–5 % с точностью 1-2 %.

### Сцинтилляционные бета-спектрометры

Сцинтилляционные методы основаны на возбуждении и ионизации атомов или молекул сцинтиллятора под воздействием ионизирующего радиоактивного излучения. Энергия возбуждения сцинтиллятора излучается в виде квантов света, которые регистрируются фотоэлектронным умножителем (ФЭУ). Кванты света, попадая на фотокатод ФЭУ, вырывают из него электроны. Эти электроны собираются с помощью фокусирующей системы и ускоряются напряжением, приложенным между катодом и первым электродом – динодом. Попадая на динод, электроны выбивают из него вторичные электроны, число которых уже оказывается больше, так как диноды ФЭУ изготовлены из материала с коэффициентом вторичной эмиссии  $\sigma, > 1$ . Процесс умножения электронов снова повторяется на последующих динодах, а образовавшийся в процессе умножения поток электронов собирается на аноде ФЭУ, давая на анодной нагрузке импульс напряжения. Таким образом, энергия ионизирующей частицы, потраченная на возбуждение сцинтиллятора, оказалась преобразованной в импульс напряжения.

Поскольку между ними имеется определенная пропорциональность, то исследование амплитуд импульсов дает информацию об энергии регистрируемого радиоактивного излучения, а число импульсов определенной амплитуды будет свидетельствовать об интенсивности радиоактивного излучения данной энергии.

В качестве детекторов для спектрометрии  $\beta$ -излучения можно использовать органические монокристаллы, а также жидкие и пластмассовые сцинтилляторы. Наиболее эффективные из органических сцинтилляторов – кристаллы антрацена C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, несколько уступает ему стильбен C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>. Однако более удобны для использования в бета-спектрометрах пластмассовые сцинтилляторы, представляющие собой твердые растворы сцинтиллирующих веществ в полистироле, поливинилтолуоле и других полимерах, хотя эффективность преобразования энергии регистрируемого излучения в световую энергию люминесценции (конверсионная эффективность) в них составляет 60–70 % эффективности антрацена. Пластмассовые сцинтилляторы, имея хорошие и стабильные сцинтилляционные характеристики, в то же время могут быть получены в виде блоков достаточно больших размеров. Легкость механической обработки позволяет придавать сцинтилляторам любую требуемую форму.

Пропорциональность между энергией  $\beta$ -частицы и электрическим импульсом на выходе ФЭУ (рис. 7.3) дает возможность достаточно точно определять максимальную энергию  $\beta$ -излучения при использовании препаратов сравнительно небольшой активности.

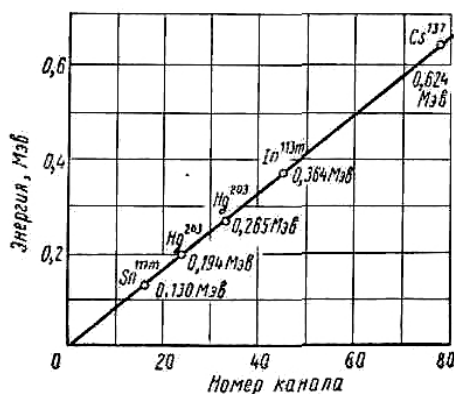


Рис. 7.3. Средняя амплитуда сцинтилляций в зависимости от энергии конверсионных электронов



Для определения энергии  $\beta$ -излучения используют два метода: интегральный и дифференциальный. В первом методе импульсы, полученные от ФЭУ, усиливаются и поступают на интегральный дискриминатор, который пропускает на счетное устройство только импульсы, амплитуда которых превышает порог дискриминации  $V_d$ . Порог с помощью переключающего устройства можно менять в определенных пределах (обычно 0–100 В).

Снятие кривой зависимости числа импульсов от уровня дискриминации показало, что она в основной своей части представляет прямую линию, как это видно из рис. 7.4, где приведена кривая распределения для  $^{32}\text{P}$ . Если прямолинейную часть кривой продлить, то она пересекается с осью абсцисс в определенной точке  $V$ , которая характеризует энергию излучения. Оказалось, что положение точки пересечения для данного радиоактивного изотопа мало зависит от обратного отражения, толщина препарата, расстояния источник – детектор.

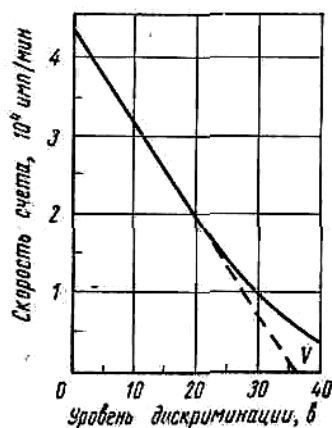


Рис. 7.4. Зависимость числа импульсов от уровня дискриминации для  $^{32}\text{P}$

Калибровочная кривая  $V = f(E_\beta)$ , построенная с помощью радиоактивных изотопов с различной энергией  $\beta$ -излучения, представляет собой прямую линию и позволяет определять энергию неизвестных  $\beta$ -излучателей с точностью до 2 % для энергий выше 0,3 МэВ. Это значительно лучше, чем точность, получаемая методом поглощения. Большое удобство интегрального метода заключается в возможности использования для измерений не только сухих препаратов, но и жидких растворов, которые наливают в небольшую ванночку (1 см<sup>2</sup>) из органического стекла. Калибровочная кривая для жидкостей оказывается прямолинейной при энергии  $\beta$ -излучения выше 0,5 МэВ.

В случае смеси двух  $\beta$ -излучателей кривая зависимости числа импульсов от уровня дискриминации сначала криволинейна, затем она становится прямолинейной, когда мягкая компонента полностью дискриминируется. Суммарную кривую можно разложить на компоненты. Экстраполируя прямолинейную часть до оси ординат и вычитая ее из суммарной кривой, получают кривую для мягкого компонента. Интегральный метод можно использовать для качественного и количественного анализа смеси  $\beta$ -излучателей. Присутствие жесткого  $\gamma$ -излучения может помешать анализу.

В дифференциальном методе снятие зависимости числа импульсов от энергии проводится с помощью дифференциального анализатора. При одноканальном дифференциальном амплитудном анализаторе получение спектра сводится к счету числа импульсов, амплитуда которых лежит в пределах ширины окна анализатора  $\Delta V$ , которая в энергетической шкале соответствует определенной разности энергий  $\Delta E$ .

Это значит, что в данном положении анализатор регистрирует только те импульсы, амплитуда которых лежит в интервале  $V_d \dots (V_d + \Delta V)$ . Величина уровня дискриминации  $U_d$  анализатора может меняться в диапазоне  $0 \dots N\Delta V$ , где  $N$  – спектр. Уровень дискриминации обычно ступенчато меняется на величину, равную ширине окна, что позволяет избежать перекрытия интервалов или образования промежутков между ними. При использовании дифференциального анализатора непосредственно получается спектр  $\beta$ -излучения с его характерной формой (рис. 7.5). Если же полученные данные представить в координатах Кюри, то на графике получится прямая линия (см. рис. 7.5).

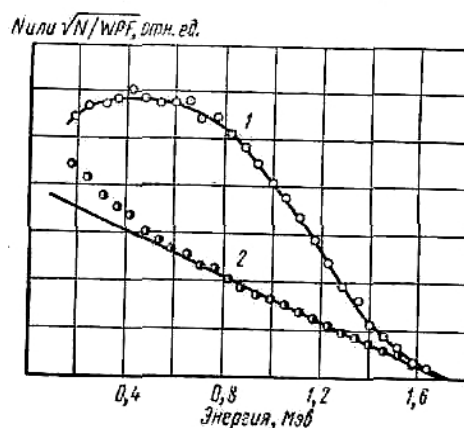


Рис. 7.5. Вид  $\beta$ -спектра  $^{32}\text{P}$ : 1 – дифференциальный спектр; 2 – график Кюри

Удобство кривой Кюри состоит в том, что точка пересечения ее с осью ординат дает максимальную энергию  $\beta$ -спектра. Если в анализируемом спектре имеется несколько  $\beta$ -переходов, то образующуюся сложную кривую Кюри можно разложить таким образом, чтобы была выделена прямая линия для каждого компонента. Относительное содержание каждого  $\beta$ -перехода можно определить по площади под соответствующей прямой.

Однако при использовании метода встречается и ряд специфических трудностей, которые обусловлены искажениями формы  $\beta$ -спектра под действием ряда факторов. Сильное искажение спектра происходит вследствие рассеяния электронов в образце и отражения от подложки. Для уменьшения нарушения формы  $\beta$ -спектра толщина подложки и анализируемого препарата должна быть как можно меньше (порядка  $1 \text{ мг/см}^2$  и менее). Это значит, что дифференциальный метод можно использовать в основном для проверки радиохимической чистоты выделенных химическими методами препаратов, да и то в тех случаях, когда соответствующий радиоактивный изотоп выделен без большой массы носителя.

К значительному нарушению спектра может привести и обратное рассеяние от сцинтиллятора. Для предотвращения рассеяния электронов пластмассовому сцинтиллятору необходимо придать специальную форму. Форма спектра, как уже отмечалось ранее, зависит также от заряда ядра и степени запрещенности  $\beta$ -перехода. Для сохранения прямолинейного характера графиков Кюри может потребоваться ввести соответствующие поправки.

## СЦИНТИЛЛЯЦИОННАЯ $\gamma$ -СПЕКТРОМЕТРИЯ

Применение  $\gamma$ -спектрометрического метода для решения задач активационного анализа дало исключительно плодотворные результаты. Прежде всего это связано с тем, что среди физических методов дискриминации, нашедших к настоящему времени широкое применение в активационном анализе,  $\gamma$ -спектрометрия имеет наиболее высокую разрешающую способность. Поэтому с ее помощью оказалось возможным анализировать довольно сложные смеси  $\gamma$ -излучателей.

Хотя количество  $\gamma$ -линий, которое можно определить этим методом за одно измерение, зависит от конкретных условий (сложности  $\gamma$ -спектра, энергий и интенсивностей  $\gamma$ -линий), оптимально метод позволяет определять семь-восемь  $\gamma$ -линий. Определение зависимости интенсивности  $\gamma$ -линий от времени, т. е. снятие кривых распада, повышает надежность их идентификации и избирательность метода. Однако повторное измерение спектров естественно увеличивает длительность и трудоемкость анализа. Затраты времени на анализ повышаются с ростом периодов полураспада радиоактивных изотопов, входящих в анализируемую смесь. Повышение избирательности  $\gamma$ -спектрометрического метода можно получить также путем использования предварительного химического разделения.

Для точного и надежного  $\gamma$ -спектрометрического анализа разработана специальная аппаратура, имеющая хорошие спектрометрические характеристики, высокую эффективность и стабильность. Современные многоканальные гамма-спектрометры обеспечивают измерение активностей изотопов с необходимой статистической точностью и выдачу полученной информации в форме, наиболее подходящей для дальнейшей обработки, за сравнительно небольшое время (обычно несколько минут).

Это обуславливает высокую производительность анализов, выполняемых с помощью многоканальных гамма-спектрометров.

Применение сцинтилляционной  $\gamma$ -спектрометрии в активационном анализе позволяет значительно сократить число операций химического разделения, а в ряде благоприятных случаев даже совсем отказаться от них. В результате уменьшаются трудоемкость и длительность проведения анализа, он становится экономичным. Весьма перспективное направление – использование многоканальных гамма-спектрометров для проведения анализа по короткоживущим изотопам с периодом полураспада от нескольких секунд до нескольких минут; в этих условиях применять химические операции практически невозможно.

Однако  $\gamma$ -спектрометрии в применении к активационному анализу присущи и определенные недостатки и ограничения. Прежде всего это невозможность определения элементов, дающих при облучении радиоактивные изотопы, которые являются чистыми  $\beta$ -излучателями, – для их определения всегда требуется химическое выделение с ( $\beta$ -метрическим окончанием). Методом  $\gamma$ -спектрометрии без привлечения других характеристик распада невозможно разделять чистые  $\beta^+$ -излучатели, так как их аннигиляционное  $\gamma$ -излучение имеет одинаковую энергию для всех позитронных излучателей.

Другой недостаток – зависимость чувствительности и точности определения от состава примесей в анализируемом образце. При этом следует отметить, что для радиоактивных изотопов с  $T_{1/2} > 10$  мин.  $\gamma$ -спектрометрия дает, как правило, более низкую чувствительность, чем анализ с применением химических методов разделения и последующим измерением в каждом конкретном случае наиболее эффективным методом.

Серьезное ограничение  $\gamma$ -спектрометрического метода – сложность обработки результатов измерений, которая требует соответствующей квалификации исполнителя. Точная качественная и количественная интерпретация сложных  $\gamma$ -спектров требует понимания и учета многих факторов, которые могут воздействовать на форму спектра в данной экспериментальной ситуации.

# ГЛАВА 8. ТРЕБОВАНИЯ К ТОЧНОСТИ ЯДЕРНО- ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ, ОСНОВНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ УСТАНОВКИ И ПОГРЕШНОСТЯМ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ НАА

Целью настоящей главы является формулирование требований к точности используемых ядерно-физических констант, требований к основным характеристикам установки и требований к погрешностям измерений, возникающих при использовании экспериментальной техники в процессе проведения нейтронно-активационного анализа. Уровень этих требований определяется на основе расчета зависимости относительной погрешности измерений от той или иной характеристики установки, а также на основе расчета вклада погрешности ядерно-физической константы или измеряемой величины в относительную погрешность измерения содержания анализируемого вещества в образце. Рассмотрены следующие методики:

- а) абсолютный нейтронно-активационный анализ;
- б) относительный нейтронно-активационный анализ;
- в) нейтронно-активационный анализ по периоду полураспада (2 вещества).

Кроме того, рассматривается задача о разделении двух фотопиков излучающих изотопов и в связи с этим требование к разрешающей способности детекторов.

Запишем аналитическое выражение для относительного содержания определяемого элемента

$$\alpha = f(x_1, x_2, \dots, x_N).$$

Здесь  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) – используемые ядерно-физические константы и измеряемые физические величины. В соответствии с общей методикой нахождения случайной абсолютной погрешности  $\Delta\alpha$  необходимо определить частные производные  $df/dx_i$  и абсолютные погрешности величин  $\Delta x_i$ . На основании этих данных рассчитаем дисперсию определяемой величины  $\alpha$

$$\sigma_\alpha^2 = \sum_{i=1}^N \sigma_i^2 \equiv \left[ \left( \frac{df}{dx_1} \right)^2 (\Delta x_1)^2 + \dots + \left( \frac{df}{dx_i} \right)^2 (\Delta x_i)^2 + \dots + \left( \frac{df}{dx_N} \right)^2 (\Delta x_N)^2 \right]$$

и относительную погрешность ее измерения

$$\delta_\alpha = \frac{\sqrt{\sigma_\alpha^2}}{\alpha}.$$

Предполагаем, что все погрешности переменных  $\Delta x_i$ , в том числе и ядерно-физических констант, носят случайный характер.

Относительный вклад в  $\sigma_\alpha^2$  относительной величины  $x_i$  рассчитывается в виде отношения

$$D_i = \frac{\sigma_i^2}{\sigma_\alpha^2},$$

и позволяет выделить среди них компоненты с наибольшими весовыми вкладами.

Относительный вклад величины  $x_i$  в дисперсию величины  $\alpha$  существенным образом зависит от заданного значения абсолютной погрешности  $\Delta x_i$ . В связи с этим исследуем графики зависимости  $\delta\alpha$  от  $\Delta x_i$  или относительной погрешности  $\delta x_i$ :

$$\delta x_i = \frac{\Delta x_i}{x_i}.$$

Так как  $\delta\alpha$  является функцией всех аргументов  $x_i$  и их погрешностей  $\delta x_i$ , то она многомерна. Для решения поставленной задачи выбраны некоторые реальные «средние» значения величин  $x_i$  и их относительных погрешностей  $\delta x_i$ . Затем одна из величин  $x_i$  или  $\delta x_i$  изменяется в большую или меньшую сторону от «среднего» значения, а все остальные «средние» значения остаются неизменными. Рассчитываем значения  $\delta\alpha$ . На основании анализа полученных графиков сформулируем требования к точности ядерно-физических констант, параметрам используемой техники и процедуре измерений.

Следует отметить, что процедура выбора методики эксперимента, а также оценка его возможностей являются в каждом конкретном случае необходимым предварительным этапом при проведении НАА.

По окончании нейтронно-активационного анализа экспериментатор, как правило, определяет погрешность полученных результатов. Для оценки случайной погрешности определяемой величины существуют две возможности:

- 1) проведение некоторого достаточного числа измерений, повторяющего все стадии эксперимента в идентичных условиях;
- 2) расчет указанной погрешности.

Первая возможность в практике нейтронно-активационного анализа реализуется крайне редко, в основном из-за большого объема экспериментальной работы. Вторая возможность может быть реализована с помощью полученных нами аналитических выражений.

Рассмотрим влияние точности определения исходных параметров на погрешность полученных результатов на конкретных примерах проведения НАА.

## АБСОЛЮТНЫЙ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Запишем выражение для определения содержания определяемого элемента

$$S = \frac{\alpha \cdot m \cdot k \cdot Q \cdot \sigma \cdot \Phi \cdot p(1 - e^{-\lambda \cdot t_a}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_e} (1 - e^{-\lambda \cdot t_u}) \cdot a}{\lambda \cdot A},$$

где  $S = S_{\text{общ}} - S_{\text{фон}}$  – число  $\gamma$ -квантов от распада радиоактивных ядер;  $S_{\text{общ}}$  – общее число зарегистрированных гамма-квантов в фотопике;  $S_{\text{фон}}$  – число  $\gamma$ -квантов, соответствующее вкладу фона в фотопик;  $\alpha$  – относительное содержание определяемого элемента в исследуемом образце массой  $m$ ;  $m$  – масса исследуемого образца, г;  $k$  – содержание изотопа в естественной смеси;  $Q$  – постоянная Авогадро, моль<sup>-1</sup>;  $\sigma$  – сечение ядерной реакции, 10<sup>-24</sup> см<sup>2</sup>;  $\Phi$  – плотность потока нейтронов, нейтрон/с·см<sup>2</sup>;  $p$  – квантовый выход;  $\lambda$  – постоянная распада, с<sup>-1</sup>;  $t_a$  – время активации, с;  $t_e$  – время выдержки образцов, с;  $t_u$  – время измерения, с;  $A$  – масса 1 г-атома, численно равная массовому числу, г;  $a = \zeta \cdot \varepsilon \cdot \chi \cdot \xi$  – коэффициент, учитывающий экспериментальные условия;  $\zeta$  – коэффициент, учитывающий поглощение и рассеяние нейтронов в образце;  $\varepsilon$  – фотоэффективность регистрации гамма-квантов, испущенных из точки, соответствующей центру расположения образца;  $\chi$  – коэффициент, учитывающий «мертвое» время регистрирующей аппаратуры  $\tau$ ;  $\xi$  – множитель, учитывающий самопоглощение гамма-квантов в образце.

Аналогично все параметры с индексом «1» относятся к калибровочному источнику.

Таким образом получаем

$$\alpha = \frac{A \cdot \lambda \cdot (S_{\text{общ}} - S_{\text{фон}})}{m \cdot k \cdot Q \cdot p \cdot \zeta \cdot \varepsilon \cdot \chi \cdot \xi \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_a}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_e} \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_u})}.$$

Вычислим коэффициенты  $\zeta$  и  $\xi$ , учитывающие соответственно поглощение нейтронов и гамма-квантов в образце. Пусть  $\Phi_0$  есть начальная величина плотности потока нейтронов. При прохождении через образец величина первичного потока уменьшится до значения

$$\Phi(r_p) = \Phi_0 \cdot e^{-\mu \cdot \Delta r_p}.$$

Коэффициент  $\mu$  учитывает общее сечение взаимодействия нейтронов с атомами образца. Коэффициент  $\zeta$  определяется в результате интегрирования функции  $\Phi(r_p)$  по всему объему образца (форма образца – шар):

$$\zeta = \frac{3}{2R^3} \int_0^R \alpha \cdot \theta \cdot \sin \theta \int_0^R dr \cdot r^2 \cdot e^{-\mu \left[ \sqrt{(R^2 - r^2 \sin^2 \theta)} - r \cos \theta \right]}.$$

Значение коэффициента  $\zeta$  не изменится также в случае изотропного распространения нейтронов в районе образца.

Для коэффициента  $\xi$ , учитывающего самопоглощение гамма-квантов образцом, расчетная формула имеет аналогичный вид.

Последовательный учет поглощения нейтронов и гамма-квантов требует совместного рассмотрения этих процессов.

Фотоэффективность детектора определяется экспериментально:

$$\varepsilon = \frac{S_1}{A_1 \cdot t_1 \cdot e^{-\lambda \cdot t_1}}.$$

Полная эффективность детектора  $\varepsilon_n$  рассчитывается как

$$\varepsilon_n = W \cdot \varepsilon.$$

Для вычисления коэффициента  $\chi$ , учитывающего «мертвое» время регистрирующей аппаратуры, требуется определить  $I$  – интенсивность гамма-квантов, эффективно взаимодействующих с детектором. С учетом вклада фона, характеризуемого коэффициентом  $\beta$ , интенсивность  $I$  для момента времени  $t_{и} = 0$  рассчитывается по формуле

$$I = \frac{(1 + \beta) \cdot \alpha \cdot m \cdot k \cdot Q \cdot \sigma \cdot \Phi \cdot p (1 - e^{-\lambda \cdot t_a}) e^{-\lambda \cdot t_e} \cdot a_n}{A}.$$

Множитель  $a_n$  равен

$$a_n = \zeta \cdot \xi \cdot \varepsilon_n.$$

Коэффициент  $\chi$  определяется как отношение числа зарегистрированных импульсов с учетом «мертвого» времени  $\tau$  к числу импульсов без учета  $\tau$  за время  $t_{и}$ :

$$\chi = \frac{\int_0^{t_u} dt \frac{I \cdot e^{-\lambda \cdot t}}{1 + \tau \cdot I \cdot e^{-\lambda \cdot t}}}{\int_0^{t_u} dt \cdot I \cdot e^{-\lambda \cdot t}} = \frac{\ln \frac{1 + I \cdot \tau}{1 + I \cdot \tau \cdot e^{-\lambda \cdot t_u}}}{I \cdot \tau \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_u})}.$$

$I$  определяется экспериментально на основе полученных значений  $S_{общ}$  и  $t_{и}$ . Учитывая все вышесказанное, получаем

$$\alpha = \frac{A \cdot \lambda \cdot (S_{общ} - S_{фона})}{m \cdot k \cdot \sigma \cdot \Phi \cdot p \cdot \zeta \cdot \xi \cdot \varepsilon \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_a}) e^{-\lambda \cdot t_e}} \cdot \frac{I \cdot \tau}{\ln[(1 + I \cdot \tau)/(1 + I \cdot \tau \cdot e^{-\lambda \cdot t_u})]}.$$

На основе описанного алгоритма проведен расчет и построены графики зависимости относительной погрешности измерения содержания элемента от его составляющих.

Полученные результаты расчета можно подразделить на три группы:

1. Графики зависимости  $\delta\alpha$  от характеристик используемой экспериментальной техники: величины плотности потока  $\Phi$ , «мертвого» времени системы  $\tau$ , эффективности детектора  $\varepsilon$ , погрешности в определении активности калибровочного источника  $A_1$ .
2. Графики зависимости  $\delta\alpha$  от точности ядерно-физических констант:  $\sigma$  – сечения ядерной реакции,  $p$  – квантового выхода,  $k$  – содержания изотопа в естественной смеси;  $A$  – массы 1 г атома, численно равного массовому числу, периода полураспада  $T_{1/2}$ .
3. Графики зависимости  $\delta\alpha$  от точности измеряемых величин: погрешности в определении плотности потока нейтронов  $\Phi$ , массы образца  $m$ , времени активации  $t_a$ , времени выдержки  $t_b$ , времени измерения  $t_{и}$  и погрешность в определении величины «мертвого» времени  $\tau$ , статистики отсчетов полного числа импульсов  $S$  и  $S_{фона}$ .

Анализ полученных данных показал, что основной вклад вносят погрешности в определении сечения реакции  $\sigma$ , потока нейтронов  $\Phi$  и числа гамма-квантов на распад  $p$ . Их сумма «средних»  $x_i$  равна 0,986.

За указанными выше величинами следуют погрешности, связанные со статистикой отсчетов  $S$  и  $S_{фона}$ , погрешность в определении периода полураспада  $T_{1/2}$  (сумма равна 0,007).

С уменьшением плотности потока нейтронов  $\Phi$  начинает преобладать погрешность, обусловленная статистикой отсчетов, с увеличением  $\Phi$  – погрешность, обусловленная точностью определения «мертвого» времени. С увеличением эффективности регистрации детектирующей системы относительные погрешности, связанные со статистикой отсчетов, уменьшаются, а с увеличением «мертвого» времени – увеличиваются.

На рис. 8.1–8.3 показана зависимость относительного вклада погрешностей в определении величин.

- Рис. 8.1  $\Phi$ ,  $\sigma$  – кривая I,  $p$  – II,  $S$  – III,  $S_{фон}$  – IV,  $\tau$  – V.
- Рис. 8.2  $\Phi$ ,  $\sigma$  – кривая I,  $p$  – II,  $S$  – III,  $S_{фон}$  – IV,  $\tau$  – V.
- Рис. 8.3  $\Phi$ ,  $\sigma$  – кривая I,  $p$  – II,  $S$  – III,  $S_{фон}$  – IV,  $\tau$  – V.

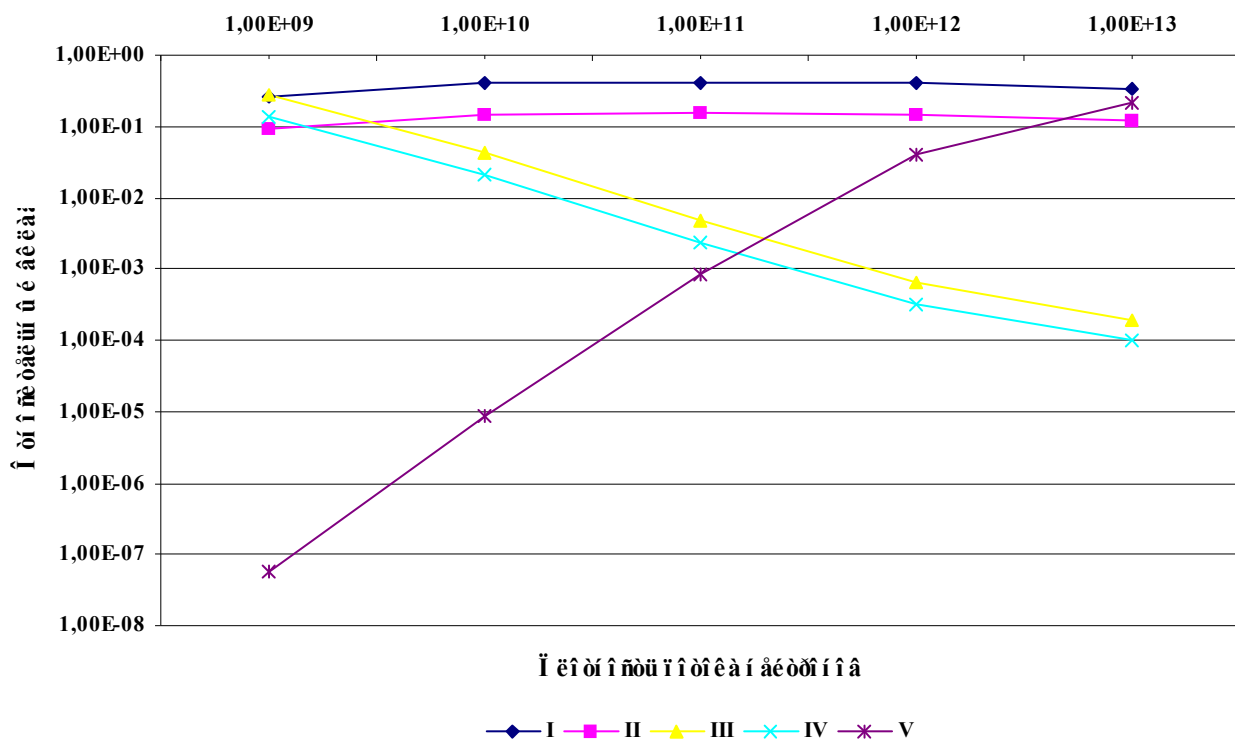


Рис. 8.1. Зависимость относительного вклада компонент от величины плотности потока нейтронов

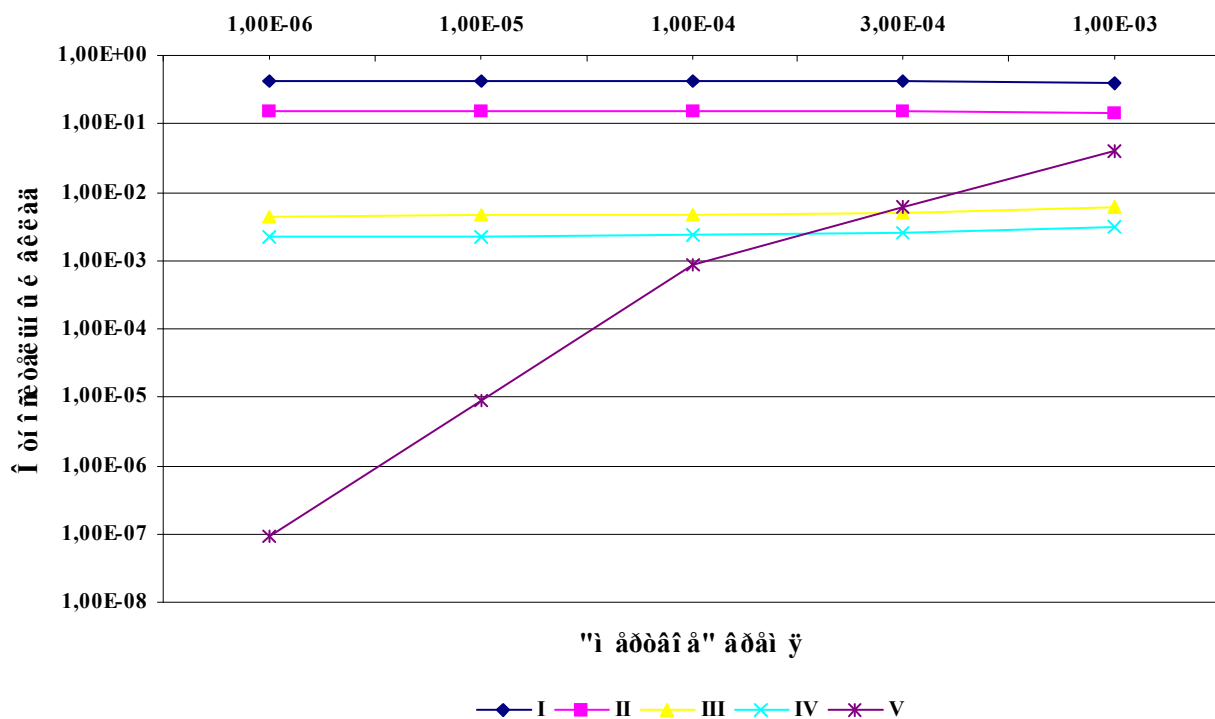


Рис. 8.2. Зависимость относительного вклада компонент от величины "мертвого" времени

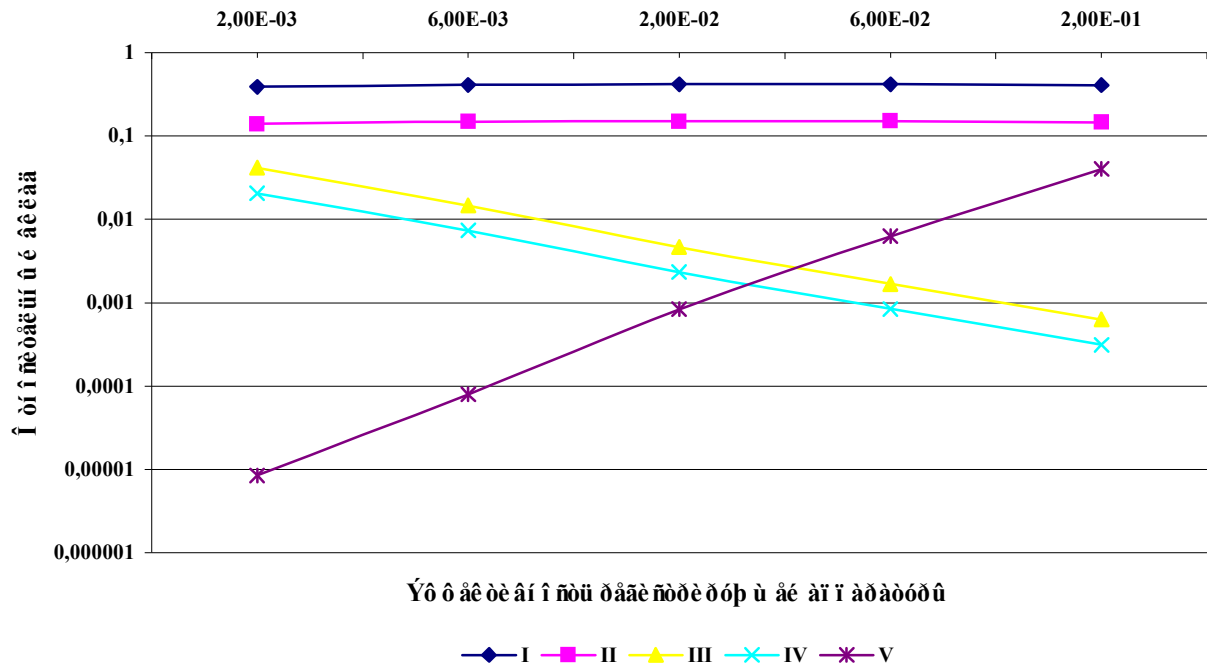


Рис.8.3. Зависимость относительного вклада компонент от эффективности регистрирующей аппаратуры

## ОТНОСИТЕЛЬНЫЙ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

В этом варианте анализа не участвуют некоторые величины  $x_i$ , использованные нами ранее в случае абсолютного анализа. Вместе с тем появляются дополнительные параметры, а именно:  $m_2$  — масса эталона;  $\alpha_2$  — содержание определяемого элемента в эталоне;  $t_{b2}$  — время выдержки до начала измерения эталона;  $C_1 = \Phi/\Phi_2$  — отношение плотностей потока нейтронов в местах расположения образца и эталона;  $C_2 = \zeta/\zeta_2 = 1$  — отношение коэффициентов, учитывающих поглощение нейтронов образцом и эталоном;  $C_3 = \xi/\xi_2 = 1$  — отношение коэффициентов, учитывающих самопоглощение  $\gamma$ -квантов образцом и эталоном.

Индекс "2" здесь и далее относится к эталону.

Запишем выражение для расчета содержания  $\alpha$  элемента относительным методом. Для этого необходимо написать выражение для содержания эталона  $\alpha_2$ , аналогичное  $\alpha$ :

$$\alpha_2 = \frac{A\lambda(S_{обц2} - S_{фон2})}{m_2 k Q \sigma \Phi_2 p \zeta_2 \xi_2 \varepsilon (1 - e^{-\lambda \cdot t_a}) e^{-\lambda \cdot t_s}} \cdot \frac{S_{обц2} W \tau}{t_{u2} \ln \left[ \frac{(t_{u2} + S_{обц2} W \tau)}{(t_{u2} + S_{обц2} W \tau e^{-\lambda \cdot t_{u2}})} \right]},$$

и взять их отношение

$$\frac{\alpha}{\alpha_2} = \frac{(S_{обц} - S_{фон}) S_{обц} m_2 \Phi_2 \zeta_2 \xi_2 e^{-\lambda \cdot t_{b2}} t_{u2}}{(S_{обц2} - S_{фон}) S_{обц2} m \Phi \zeta \xi e^{-\lambda \cdot t_s} t_u} \cdot \frac{\ln \left[ \frac{(t_{u2} + S_2 W \tau)}{(t_{u2} + S_2 W \tau e^{-\lambda \cdot t_{u2}})} \right]}{\ln \left[ \frac{(t_u + S_{обц} W \tau)}{(t_u + S_{обц} W \tau e^{-\lambda \cdot t_u})} \right]}.$$

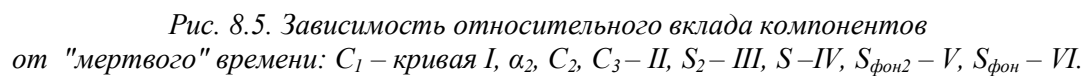
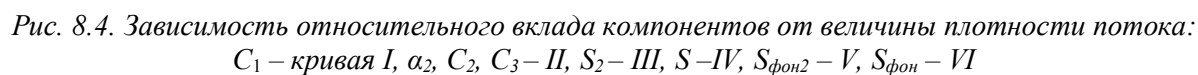
Экспериментальное определение коэффициентов  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  является сложной задачей. Вместе с тем известно, что они близки к единице.

Далее, как и в случае варианта абсолютного анализа, вычисляем частные производные  $d\alpha/dx_i$ , рассчитываем абсолютные погрешности  $\Delta x_i$ , и определяем  $\sigma_i^2$ .

На рис. 8.4–8.6 представлена зависимость относительного вклада  $\sigma_i^2$  в  $\sigma_\alpha^2$  для разных параметров эксперимента:

В настоящем варианте нейтронно-активационного анализа используется только одна ядерно-физическая постоянная  $T_{1/2}$ , однако ее влияние на относительную погрешность  $\delta\alpha$  несущественно.





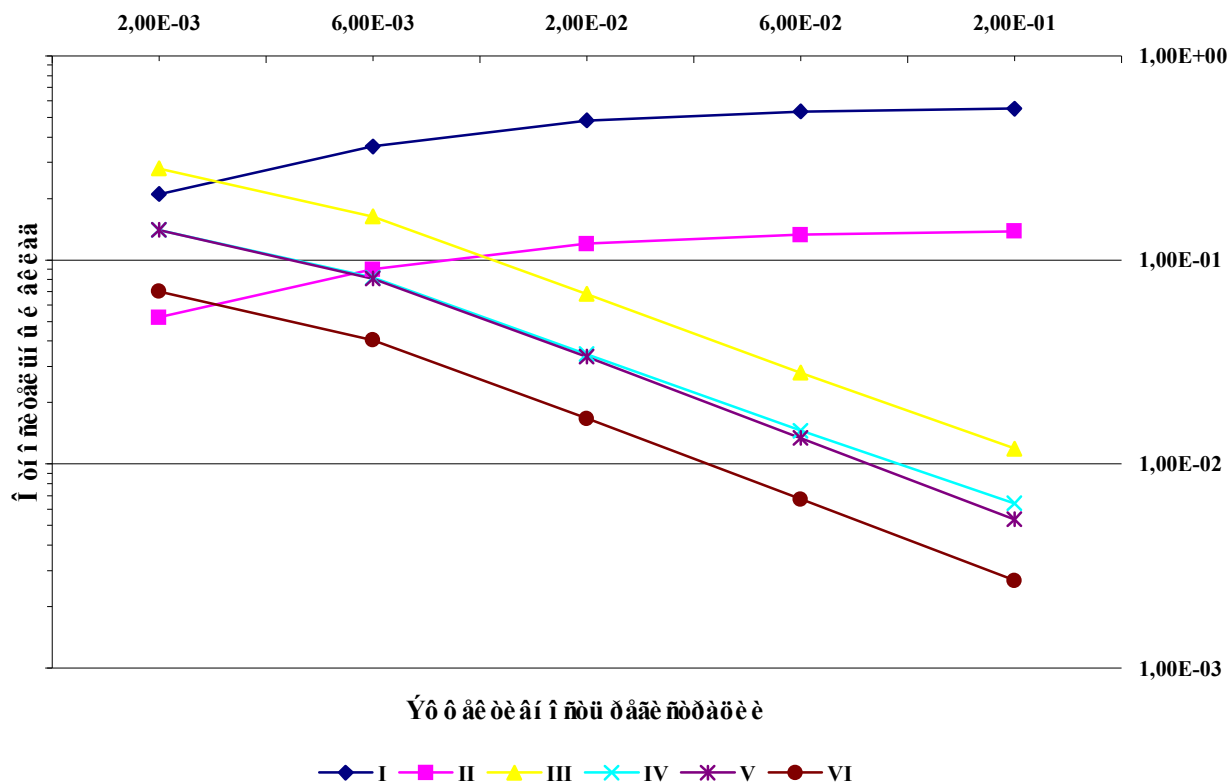


Рис. 8.6. Зависимость относительного вклада компонентов от эффективности регистрации:  $C_1$  – кривая I,  $\alpha_2$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  – II,  $S_2$  – III,  $S$  – IV,  $S_{фон2}$  – V,  $S_{фон}$  – VI

Анализ полученных результатов показал, определяющий вклад в погрешность  $\delta\alpha$  вносит погрешность определения содержания элемента в эталонном образце и коэффициенты  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ . При малых нейтронных потоках и малой эффективности детектора начинает преобладать вклад в  $\delta\alpha$ , обусловленный статистикой отсчетов регистрируемых импульсов.

## НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПО ПЕРИОДУ ПОЛУРАСПАДА

Рассмотрим вариант анализа по периоду полураспада для случая двух веществ. Индексы "1" и "2" относятся к двум веществам образца и измерениям. Индекс "3" относится к калибровочному источнику. Для данного варианта анализа проводится как минимум два измерения. Зарегистрированное число импульсов  $S_1$  и  $S_2$  определится как

$$S_1 = \left[ \frac{\alpha_1 k_1 \sigma_1 p_1 (1 - e^{-\lambda_1 \cdot t_a}) e^{-\lambda_1 \cdot t_{e1}} (1 - e^{-\lambda_1 \cdot t_{u1}})}{A_1 \cdot \lambda_1} + \frac{\alpha_2 k_2 \sigma_2 p_2 (1 - e^{-\lambda_2 \cdot t_a}) e^{-\lambda_2 \cdot t_{e1}} (1 - e^{-\lambda_2 \cdot t_{u1}})}{A_2 \cdot \lambda_2} \right] \cdot m Q \Phi \zeta \xi \epsilon \chi_1$$

и

$$S_2 = \left[ \frac{\alpha_1 k_1 \sigma_1 p_1 (1 - e^{-\lambda_1 \cdot t_a}) e^{-\lambda_1 \cdot t_{e2}} (1 - e^{-\lambda_1 \cdot t_{u2}})}{A_1 \cdot \lambda_1} + \frac{\alpha_2 k_2 \sigma_2 p_2 (1 - e^{-\lambda_2 \cdot t_a}) e^{-\lambda_2 \cdot t_{e2}} (1 - e^{-\lambda_2 \cdot t_{u2}})}{A_2 \cdot \lambda_2} \right] \cdot m Q \Phi \zeta \xi \epsilon \chi_2.$$

Эти выражения представляют собой систему двух уравнений с двумя неизвестными  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . В первом приближении, при этом с хорошей точностью, их можно считать линейными. Решение системы для  $\alpha_1$  имеет вид

$$\alpha_1 = \frac{S_1 D_{22} - S_2 D_{12}}{D_{11} D_{22} - D_{21} D_{12}},$$

где  $D_{11}$ ,  $D_{12}$ ,  $D_{21}$ ,  $D_{22}$ , – элементы матрицы, составленные из соответствующих множителей, входящих в систему уравнений. Коэффициенты  $\chi_1$  и  $\chi_2$  рассчитываются как

$$\chi_1 = \frac{1}{1 + \tau I_1} \text{ и } \chi_2 = \frac{1}{1 + \tau I_2}.$$

Здесь  $I_1$  и  $I_2$  – интенсивность излучения, усредненные за время измерения  $t_{n1}$  и  $t_{n2}$ .

Далее, как и в случае вариантов абсолютного и относительного анализа, вычисляются частные производные  $d\alpha_i/dx_i$ , рассчитываются абсолютные погрешности  $\Delta x_i$  и определяются  $\sigma_i^2$ .

Данный вариант анализа является наиболее сложным из рассматриваемых в настоящей главе. По сравнению с абсолютным нейтронно-активационным анализом появляются величины  $x_i$ , относящиеся ко второму элементу, присутствующему в образце, и ко второму измерению.

На рис. 8.7–8.9 представлены результаты расчета относительного вклада  $\sigma_i^2$  в  $\sigma_\alpha^2$  для разных параметров эксперимента.

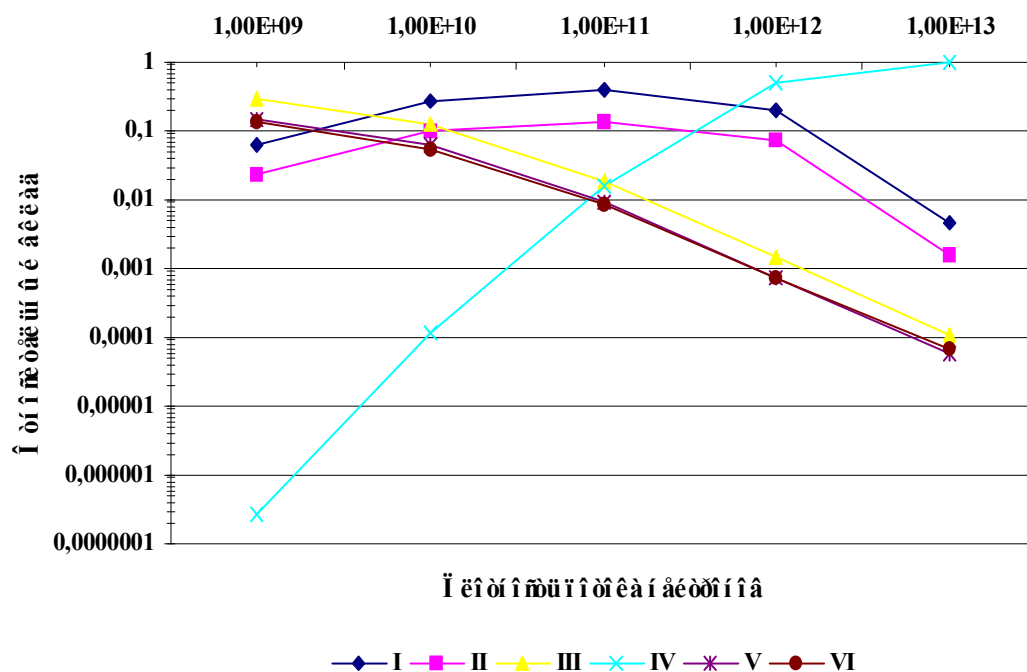


Рис. 8.7. Зависимость относительного вклада компонент от величины плотности потока нейтронов:  $\sigma_1$ ,  $\Phi$  кривая I,  $p_1$  – II,  $S_2$  – III,  $\tau$  – IV,  $S_{\phi 2}$  – V,  $S_{\phi 1}$  – VI

Определяющий вклад в относительную погрешность измерения содержания определяемого элемента  $\delta\alpha_1$  вносят, как и в случае абсолютного варианта, погрешность в определении сечения, плотности потока нейтронов и квантового выхода  $\gamma$ -лучей. С увеличением плотности потока нейтронов и эффективности детектора начинает преобладать вклад погрешности в определении "мертвого" времени установки.

Значение  $\alpha_1$ , а следовательно и  $\delta\alpha_1$ , не зависит от ядерно-физических констант второго вещества, находящегося в образце, за исключением  $T_{1/2}$ .

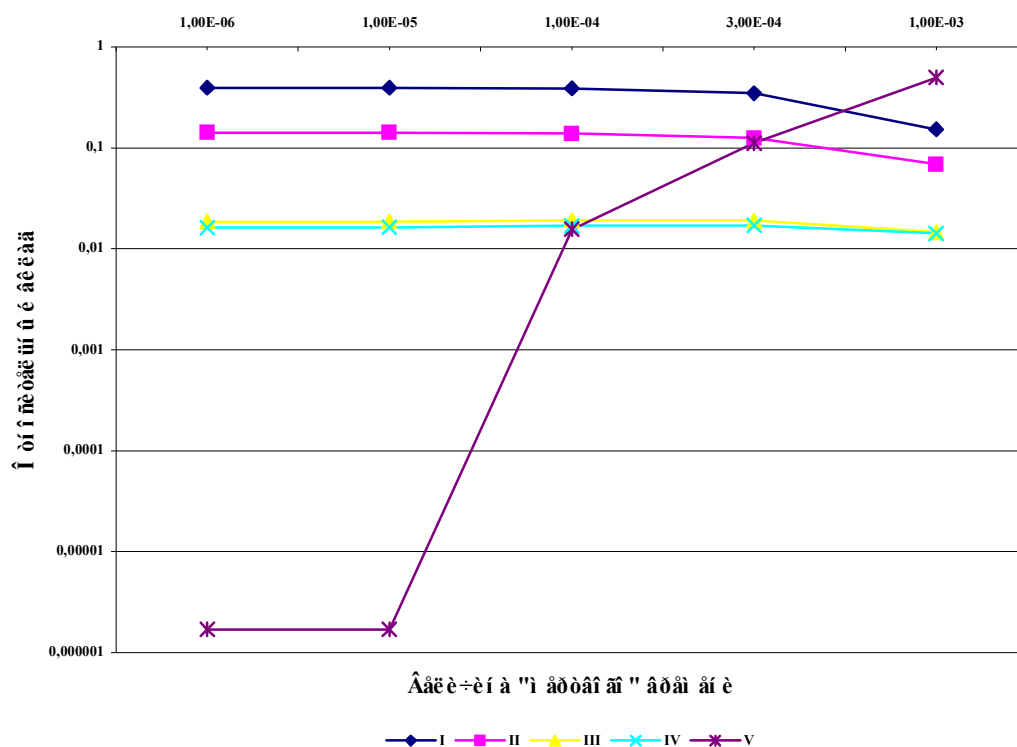


Рис. 8.8. Зависимость относительного вклада компонент от величины "мертвого" времени:  $\sigma_1$ ,  $\Phi$  кривая I,  $p_1$  – II,  $S_2$  – III,  $S_1$  – IV,  $\tau$  – V

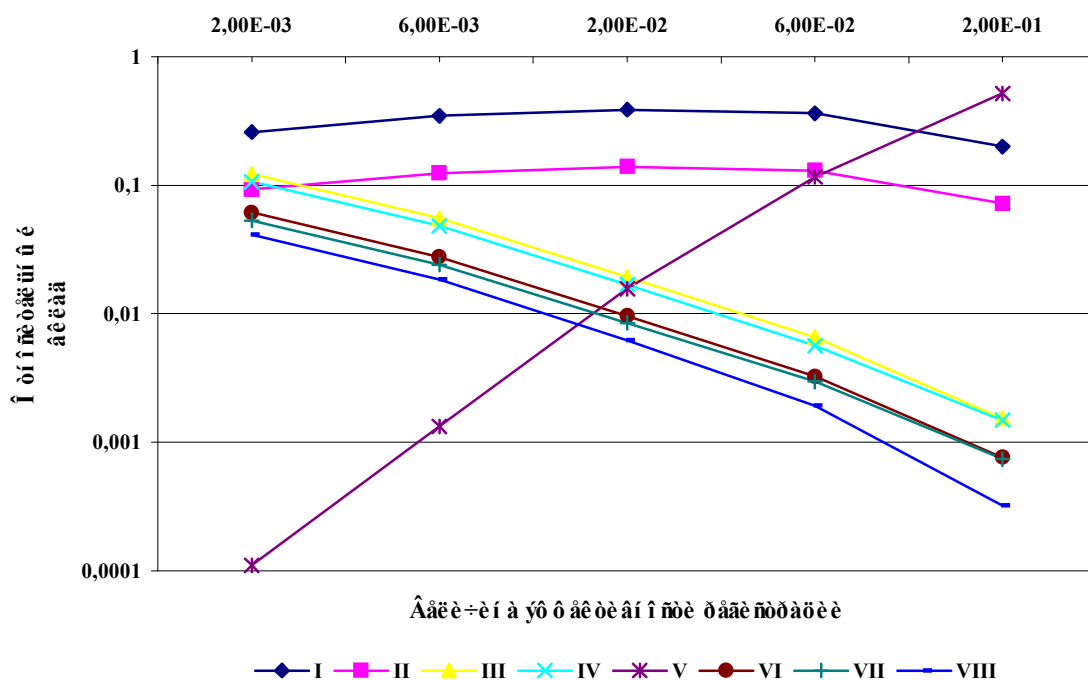


Рис. 8.9. Зависимость относительного вклада компонент от величины эффективности регистрации:  $\sigma_1$ ,  $\Phi$  кривая I,  $p_1$  – II,  $S_2$  – III,  $S_1$  – IV,  $\tau$  – V,  $S_{\phi 2}$  – VI,  $S_{\phi 1}$  – VII,  $S_3$  – VIII

## РАЗРЕШЕНИЕ ФОТОПИКОВ И ТРЕБОВАНИЕ К РАЗРЕШЕНИЮ СПЕКТРОМЕТРА

Известно, что форма фотопика с хорошей точностью описывается распределением Гаусса

$$f(n) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(n-n_1)^2}{2\sigma^2}},$$

где  $n_1$  – среднее значение случайной величины  $n$  (в нашем случае положение вершины пика), а  $\sigma^2$  – дисперсия этой величины. Величина  $\sigma$  связана с шириной пика на его полувысоте отношением

$$\sigma = \Delta/2,36.$$

Пусть положение двух пиков задается числами  $n_1$  и  $n_2$ , а их площади –  $A_1$  и  $A_2$ . Требуется определить максимально допустимую ширину пика  $\Delta$  или соответствующую ей величину  $\sigma$ , при которой два фотопика разрешаются. Спектр суммы двух пиков имеет вид

$$S(n) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \left[ A_1 e^{-\frac{(n-n_1)^2}{2\sigma^2}} + A_2 e^{-\frac{(n-n_2)^2}{2\sigma^2}} \right].$$

В соответствии с критерием Спэрроу, используемым в оптике, две линии считаются разрешенными, если суммарный спектр  $S(n)$  имеет минимум. Присутствие указанного минимума в нашем уравнении связано с наличием трех экстремальных точек, которые определяются из решения уравнения

$$\frac{dS}{dn} = A_1(n-n_1)e^{-\frac{(n-n_1)^2}{2\sigma^2}} + A_2(n-n_2)e^{-\frac{(n-n_2)^2}{2\sigma^2}} = 0.$$

Данное уравнение приводим к трансцендентному уравнению

$$\ln \frac{A_1(n-n_1)}{A_2(n_2-n)} = \frac{n_2-n_1}{\sigma^2} n - \frac{n_2^2-n_1^2}{2\sigma^2}.$$

На рис. 8.10 приведены две функции  $y_1$  и  $y_2$ , представлявшие левую и правую части нашего уравнения, для некоторого значения отношения  $A_1/A_2$ . Отметим, что функция  $y_1 = \ln \frac{A_1(n-n_1)}{A_2(n_2-n)}$  не изменяет форму при изменении отношения  $A_1/A_2$ , а только перемещается вдоль оси  $y$ . Функция  $y_2 = \frac{n_2-n_1}{\sigma^2} n - \frac{n_2^2-n_1^2}{2\sigma^2}$  проходит через точку  $n_3 = \frac{n_1+n_2}{2}$  и может изменять наклон при изменении параметра  $\sigma$ .

Для заданных  $A_1, A_2, n_1, n_2$  требуется определить такое значение  $\sigma$ , при котором функция  $y_2$  касается функции  $y_1$  в некоторой точке А. Действительно, увеличение наклона функции  $y_2$  приводит к трем точкам пересечения, что соответствует появлению двух максимумов и одного минимума (две вершины пика и провал между ними).

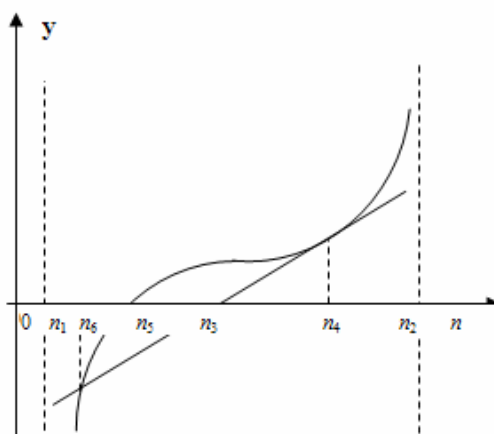


Рис. 8.10. Схема графического решения уравнения

Параметр  $\sigma$  был бы легко определен, если бы была известна абсцисса  $n_4$  точки касания А. В этом случае наклон прямой определяется по двум точкам  $n_3$  и  $n_4$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln \left[ \frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{n_4 - n_1}{n_2 - n_4} \right]}{n_4 - n_3}.$$

Анализ формы и взаимного расположения функций  $y_1$  и  $y_2$  приводит к заключению, что точка пересечения  $n_5$  функции  $y_1$  и оси  $n$  должна быть симметрична точке  $n_4$  относительно точки  $n_3$ . Сравнение точного значения  $\sigma$ , полученного численным, методом, и его приближенного значения, полученного с помощью описанного способа:

$$\sigma = 1,08 \sqrt{\frac{A_1 - A_2}{(A_1 + A_2) \ln(A_1/A_2)}} \cdot \frac{n_2 - n_1}{2},$$

или

$$\Delta = 2,55 \sqrt{\frac{A_1 - A_2}{(A_1 + A_2) \ln(A_1/A_2)}} \cdot \frac{n_2 - n_1}{2},$$

показывает, что приближенное значение отличается от точного не более чем 7 % для отношений  $A_1/A_2$ , лежащих в интервале от -2 до  $10^4$ . Для одинаковых по площади пиков ( $A_1 = A_2$ ) точное значение для  $\sigma$  имеет вид

$$\sigma = (n_2 - n_1)/2,$$

которым можно пользоваться для отношений  $A_1/A_2$  в интервале 1–2.

При известных  $\sigma$  и  $A_1/A_2$  пики разрешаются, если их вершины разделены расстоянием большим, чем

$$n_2 - n_1 \geq 1,85\sigma \sqrt{\frac{(A_1 + A_2) \ln(A_1/A_2)}{A_1 - A_2}} = 0,78\Delta \sqrt{\frac{(A_1 + A_2) \ln(A_1/A_2)}{A_1 - A_2}}.$$

Последнее условие разделения пиков относится к соотношению площадей  $A_1/A_2$ . Пики разделяются, если выполняется условие

$$\sqrt{\frac{A_1 - A_2}{(A_1 + A_2) \ln(A_1/A_2)}} \geq \frac{1,85\sigma}{n_2 - n_1} = \frac{0,78\Delta}{n_2 - n_1}.$$

Отметим следующий факт, который следует из анализа рис. 8.10.

Положение максимумов ( $n_4$ ,  $n_6$ ) функции  $S(n)$  не совпадает с положением вершин одиночных пиков  $n_2$  и  $n_1$ . Для случая  $A_1 > A_2$ , представленного на рис. 10, отклонение ( $n_6 - n_1$ ) для более интенсивного пика меньше отклонения ( $n_2 - n_4$ ) для менее интенсивного пика. Ширина фотопиков помимо их разрешения играет также определенную роль с точки зрения величины отношения эффекта к фону.

Так как число импульсов фона пропорционально ширине фотопика, то ее уменьшение позволяет более надежно обнаруживать пик и определять его площадь.

Найденные требования получены для "хорошей" статистики числа отсчетов и, следовательно, являются предельными.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

### Абсолютный анализ и анализ по периоду полураспада

Для некоторых реальных "средних" значений физических величин и их погрешностей наибольший вклад в  $\delta\alpha$  вносят погрешности, с которыми определены сечения ядерной реакции и число  $\gamma$ -квантов на распад. Из измеряемых физических величин наибольший вклад вносит погрешность измерения плотности потока нейтронов. При некоторых условиях эксперимента существенным может стать вклад, вносимый погрешностью определения "мертвого" времени установки.

Для уменьшения погрешности  $\delta\alpha$  в  $k$  раз требуется уменьшение суммарной дисперсии  $\sigma_\alpha^2$  в  $k^2$  раз. Например, уменьшение  $\sigma_\alpha^2$  в 10 раз приводит к уменьшению  $\delta\alpha$  в  $\sim 3$  раза. Так как в каждом из вариантов анализа имеются 3–4 компонента, вносящих сравнимый и определяющий вклад в  $\sigma_\alpha^2$ , то

требуется их одновременное уменьшение. Для рассматриваемых вариантов анализа это означает, что такие ядерно-физические константы, как сечение и число  $\gamma$ -квантов на распад, должны быть известны с относительной погрешностью  $\delta\sigma = 0,005$  и  $\delta p = 0,003$ . Аналогично плотность потока должна измеряться с относительной погрешностью  $\delta\Phi = 0,005$ .

### **Относительный нейтронно-активационный анализ**

В этом варианте анализа основной вклад в  $\sigma_\alpha^2$  вносят погрешности, обусловленные возможными разными условиями облучения образца и эталона нейтронами и измерения их  $\gamma$ -активности. Сравнимый вклад вносит погрешность, с которой известно содержание элемента в эталоне. Поэтому в этом варианте анализа внимание экспериментатора должно быть обращено прежде всего на требование идентичности эталона и образца. Уменьшение значений  $\delta C_1$ ,  $\delta C_2$ ,  $\delta C_3$  и  $\delta\alpha_2$  до  $\sim 0,001$  привело бы  $\delta\alpha$  к уменьшению до  $\sim 0,003$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов, Р. А. Активационный анализ / Р. А. Кузнецов. – М. : Атомиздат, 1974. – С. 343.
2. Алимарин, И. П. Ядерно-физические методы анализа / И. П. Алимарин, Ю. В. Яковлев // Атомная энергия. – М., 1969. – Т. 26. – с. 127.
3. Меднис, И. В. Справочные таблицы для НАА / И. В. Меднис. – Рига : Зинатне, 1974. – 412 с.
4. Бак, М. А. Нейтронные источники / М. А. Бак, Н. С. Шиманская. – М. : Атомиздат, 1969. – 167 с.
5. Радионуклидные источники в радиационной технике / В. А. Череватенко [и др.]; – М. : Энергоатомиздат, 1989.
6. Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия / под ред. К. Зигбана; пер. с англ. – Вып. 1. – М. : Атомиздат, 1968.
7. Гутько, В. И. Способ измерения сечений ядерных реакций и устройство для его осуществления / В. И. Гутько, А. М. Хильманович. Авторское свидетельство № 1434982 от 01.07.1988 (СССР).
8. Активационный анализ на тепловых и быстрых нейтронах. Квантовые выходы  $\gamma$ -лучей и  $\beta$ -частиц в реакциях на тепловых нейтронах / В. И. Гутько [и др.]. – Минск, 1977. – (Препринт ИФ АН БССР, № 138).
9. Активационный анализ на тепловых и быстрых нейтронах. Квантовые выходы  $\gamma$ -лучей и  $\beta$ -частиц в реакциях на быстрых нейтронах / В. И. Гутько [и др.]. – Минск, 1977. – (Препринт ИФ АН БССР, № 139).
10. Гутько, В. И. Активационный анализ на тепловых и быстрых нейтронах. Требования к ядерно-физическим константам, экспериментальной технике и методики измерений, возникающие в процессе подготовки и проведения нейтронно-активационного анализа / В. И. Гутько, Э. А. Рудак, А. М. Хильманович. – Минск, 1985. – (Препринт ИФ АН БССР, № 351).

## СЛОВАРЬ

**ХОРИОН ГЛАДКИЙ** – часть хориона, лишенная ворсинок и обращенная в сторону полости матки. Состоит из хориального эпителия.

**ЦЕЛОМ** – вторичная полость тела. У млекопитающих и человека целом подразделяется на полости плевры, брюшины, окологердечную и окологичниковые полости.

**ЭКТОДЕРМА** – наружный зародышевый листок, из которого обособляются эмбриональные зачатки: кожная эктодерма и нейроэктодерма.

**ЭМБРИОБЛАСТ** – часть клеток внутренней клеточной массы – источник развития тканей и органов зародыша.

**ЭМБРИОГЕНЕЗ** – период индивидуального развития организма от момента оплодотворения до момента рождения.

**ЭМБРИОН** – организм в процессе развития от периода зиготы до рождения. У человека зародыш до 8-ми недель называется эмбрионом, после 8-ми недель – плодом.

**ЭНТОДЕРМА** – внутренний зародышевый листок. Часть первичной энтодермы составляет кишечную энтодерму, из которой позднее развивается эпителий кишечной трубки. Другая часть первичной энтодермы, желточная энтодерма, дает эпителий желточного мешка.

**ЭПИБЛАСТ** – наружный слой клеток в составе зародышевого щитка млекопитающих. Выделяется путем деламинации эмбриобласта.

**ЭПИБОЛИЯ** – способ гастрюляции, когда происходит нарастание материала анимальной части бластулы на вегетативную с одновременным погружением последней внутрь образующейся гастрюлы.

**ЯЙЦЕКЛЕТКА** – зрелая женская половая клетка, образующаяся в яичнике в результате овогенеза.



# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
ГЛАВА 1. УРАВНЕНИЕ АКТИВАЦИИ. МЕТОДЫ АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА .....	7
ГЛАВА 2. ФОТОАКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ.....	11
ГЛАВА 3. АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ .....	17
ГЛАВА 4. НЕЙТРОННЫЙ АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ.....	24
ГЛАВА 5. КОМПАРАТОРНЫЙ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ .....	31
ГЛАВА 6. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МЕТОДИКА НЕЙТРОННОГО АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА.....	35
ГЛАВА 7. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДИСКРИМИНАЦИИ, ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ .....	52
ГЛАВА 8. ТРЕБОВАНИЯ К ТОЧНОСТИ ЯДЕРНО- ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ, ОСНОВНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ УСТАНОВКИ И ПОГРЕШНОСТЯМ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ НАА .....	60
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	72
СЛОВАРЬ .....	72

Учебное издание

**Гутько** Владимир Иванович

**АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ**  
КУРС ЛЕКЦИЙ

Редакторы *М. И. Авхимович, О. А. Кучинский*

Корректор *Н. П. Борткевич*

Компьютерная верстка *М. Л. Юркова*

Подписано в печать 12.03.08. Формат 60×90 1/8. Бумага офсетная.

Гарнитура Times. Печать ризографическая.

Усл. печ. л. 9,25. Уч.-изд. л. 5,78.

Тираж 35 экз. Заказ № 50.

Издатель и полиграфическое исполнение  
учреждение образования «Международный государственный  
экологический университет имени А. Д. Сахарова»  
ЛИ № 02330/0131580 от 28.07.2005 г.  
ул. Долгобродская, 23, 220009, г. Минск, Республика Беларусь  
E-mail: [info@iseu.by](mailto:info@iseu.by)  
<http://www.iseu.by>