

Многоэлементный протонно–активационный анализ

К.С.Гончаров, В.А.Кузьменко, В.В.Ремаев

ИФВЭЯФ ННЦ ХФТИ, г. Харьков

Ядерно–физические методы исследования веществ являются неотъемлемой частью современных технологий. Важное место среди этих методов отводится активационному анализу. Отличительной чертой активационного метода исследования состава веществ среди других способов анализа является многообразие условий его осуществления, что приводит к таким положительным следствиям, как универсальность и возможность получения высокой чувствительности и избирательности на заданные химические элементы.

По сравнению с другими методами активационного анализа облучение заряженными частицами имеет свои характерные особенности. Специфика в поведении функций возбуждения этих реакций позволяет, изменяя энергию налетающих частиц, выбирать условия проведения облучения, при которых имеет место максимальный выход выбранной для анализа реакции. Однако, при достаточной энергии пучка возможно одновременное протекание нескольких ядерных реакций, в результате которых образуются различные продукты, что увеличивает количество радиоактивных изотопов, создает нежелательные помехи для определения исследуемых элементов и усложняет идентификацию, разделение и количественное определение элементов, особенно, при проведении многоэлементного анализа. Кроме того, наличие нескольких открытых каналов реакции увеличивает вероятность интерференции, что может приводить к искажению результатов анализа, снижению его точности.

Для целей многоэлементного анализа на пучках ускоренных протонов более всего подходят протоны с энергией около 10 МэВ, т.к. при этой энергии на большинстве элементов протекают реакции типа (p,n) , сечения которых достигают своих максимальных значений вблизи данной энергии, и только на самых легких элементах возможна конкуренция со стороны (p,α) –реакции, которая также может быть использована при анализе. Ограниченное проникновение налетающих частиц по глубине образца (200–300 мкм) в большинстве случаев является достаточным для анализа и позволяет пренебрегать процессом самопоглощения испускаемого наведенной активностью γ –излучения, которое и несет информацию о содержании исследуемых элементов.

Для того, чтобы проводить оценки возможности и области применения выбираемой методики, ее технико–экономическое обоснование, а также для выполнения анализов, в отделе ядерной физики был проведен цикл исследований, позволивший получить экспериментальные значения абсолютных выходов (p,n) – и (p,α) –реакций и выходов γ –лучей из толстых мишеней (толщиной, достаточной для достижения порога исследуемой реакции) для 54 элементов при энергии налетающих протонов $E_p=9,1$ МэВ [1,2].

Полученные значения позволяют определять предельно достижимую чувствительность анализа для конкретных экспериментальных условий. Проведенный анализ для следующих стандартных условий: время облучения образца $t_1=20$ мин, время выдержки $t_2=5$ мин, время измерения активности $t_3=20$ мин, ток пучка протонов – 1 мкА показал, что в данных условиях метод имеет чувствительность не хуже 10^{-5} г/г при определении примесей следующих элементов: В, С, N, O, S, Ca, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Cd, Sn, Te, I, Nd. Используя полученные значения, можно легко оценить чувствительность метода для любых других временных условий и используемых детекторов γ –излучения.

С использованием разработанной методики было определено содержание примесей в ряде образцов чистых материалов V, Zr, Nb, Hf, W, Ta при отработке технологии их получения как в лабораторных, так и заводских условиях.

При анализе чистых металлов и многих материалов важными примесными элементами являются кислород, углерод и азот. Измерение содержания этих элементов наталкивается на две проблемы: отсутствие в γ –спектрах характерных линий и возможная интерференция с ядерными реакциями на других элементах. Ввиду практической важности активационного анализа указанных элементов были изучены возможности и условия применения реакций с протонами для решения данной задачи. В частности, были проведены исследования энергетической зависимости выходов реакций на данных элементах, в результате которых найдено, что чувствительность метода быстро падает с уменьшением энергии, и при энергии протонов около 5 МэВ не могут быть определены примеси данных элементов с содержанием менее 10^{-2} г/г. В связи с этим данный метод более эффективно может быть использован для

контроля верхнего предела содержания примесей этих элементов или содержания какого-либо элемента при известном количестве других элементов, интерферирующих с данным.

Распад продуктов реакций, протекающих на элементах С, N и O происходит с испусканием позитронов и регистрируется в экспериментальных спектрах в виде аннигиляционной линии $E_\gamma=511$ кэВ. Аннигиляционное излучение сопровождает распад многих изотопов, образующихся в реакциях с протонами, поэтому при анализе на содержание этих элементов требуется дополнительный контроль активности по периоду полураспада. Метод непригоден или имеет существенно меньшую чувствительность для матриц из тех элементов, активация которых приводит к β^+ -распаду. Кроме того, на результаты измерений могут влиять примеси других элементов, на которых наводятся позитронные активности с близкими периодами полураспада. Проведенный анализ показал, что для большинства элементов наведенные позитронные активности с периодами полураспада $T_{1/2}=5-40$ мин сопровождаются сравнимым по интенсивности γ -излучением, используя которое можно учесть вклад данного элемента в регистрируемое аннигиляционное излучение. Исключение составили Ti, Ni, Cu, Ba, Ce, не имеющие заметных по интенсивности γ -переходов.

Особое значение в анализе на содержание легких элементов уделяется кислороду. При использовании протонов с энергией около 9 МэВ имеется немаловажное преимущество, связанное со специфическим поведением функции возбуждения используемой реакции $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$. Функция возбуждения имеет резкий минимум в ходе сечения в интервале 9–10 МэВ, что ослабляет требования к состоянию поверхности образцов, что было проверено экспериментально [3].

Как указывалось выше, разработанная методика наиболее эффективно может быть использована для определения 28 элементов с $Z=5-60$ в некоторых стандартных условиях. Однако, эти условия не являются оптимальными при проведении многоэлементного анализа, т.к. периоды полураспада образующихся при облучении активностей изменяются в широких пределах. При выполнении многоэлементного анализа на образцах V, Nb, Hf, Ta экспериментальным путем было установлено, что для определения 19 примесных элементов с $Z=16-50$ (S, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd) с пределом чувствительности около 10^{-5} г/г достаточно двух циклов облучения и измерения: $t_1 \approx t_3 = 10-20$ мин, $t_2 = 5$ мин для активностей с $T_{1/2} \leq 2$ час и $t_1 \approx t_3 = 1-3$ час, $t_2 = 1$ час для активностей с $T_{1/2} > 2$ час [4]. При уменьшении количества определяемых элементов временной режим может быть выбран более оптимальным и тем самым понижен предел определения задаваемых примесей.

Разработанная методика проведения многоэлементного анализа может быть использована не только для определения примесей в чистых металлах, а также и для определения элементного состава сложных химических соединений и многокомпонентных сплавов. В этом случае необходимо учитывать, что тормозные способности исследуемого вещества зависят от его состава и концентрации входящих в него элементов [4]. Данная методика применялась для анализа состава специальных нержавеющих сталей, используемых в реакторостроении.

В последнее время большое внимание уделяется производству радиоактивных изотопов с использованием ускорителей. Связано это в основном с тем, что при получении источников излучения с помощью ускорителей имеется возможность оптимизации условий наработки данной активности, что позволяет применять получаемые источники, минуя сложный процесс радиохимического разделения продуктов реакции. Этот факт является существенным при использовании короткоживущих активностей, основное применение которых лежит в области медико-биологических исследований. Кроме того, использование радиоизотопных источников в составе медицинских препаратов накладывает дополнительные требования на их радиационную чистоту. В связи с этим особое место в наработке таких активностей следует отвести (p,n)-реакциям при энергии налетающих протонов недостаточной для осуществления реакций (p,2n), (p,pn) и др. Используя значения абсолютных выходов γ -лучей, можно произвести расчет активностей, образующихся на мишени при определенных условиях облучения. Так, радиоизотоп ^{123}I активностью 7,1 мКи может быть получен при использовании обогащенной мишени Te (85,4% – ^{123}Te) на пучке протонов $E_p=9,1$ МэВ при облучении мишени в течение 13,2 час током 0,8 мкА; а выход радиоизотопов ^{11}C и ^{13}N , используемых для позитронно-эмиссионной томографии, в насыщении составит 65–100 мКи/мкА для ^{11}C и 1,1–10 мКи/мкА для ^{13}N в зависимости от используемой мишени.

Литература

1. Kuz'menko V.A., Remaev V.V., Goncharov K.S. J. Radioanal. and Nucl. Chem. **A89/2**, 447(1985).
2. Кузьменко В.А., Ремаев В.В., Гончаров К.С. Пре-принт, ХФТИ 84–24, (1984).
3. Гончаров К.С. и др. ВАНТ, сер.: Общая и ядерная физика. Вып.3(3), 78(1978).
4. Кузьменко В.А. Кандидатская диссертация. ИЯИ, Киев(1988).

Статья поступила: в редакцию 25 мая 1998 г.,
в издательство 1 июня 1998 г.