

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

На правах рукописи



ЗИНОВЬЕВ Владимир Георгиевич

**РАЗВИТИЕ НЕЙТРОННЫХ И РАДИОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ
РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ,
ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И ЕГО ВЛИЯНИЯ НА СВОЙСТВА
ВЫСОКОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

1.3.2. Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Гатчина – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ДЛЯ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА....	12
1.1 Расчетные методы для НАА больших образцов сырой нефти	12
1.1.1 Методика расчета сечений взаимодействия и кинематических параметров рассеяния нейтрона в большом образце.....	13
1.1.2 Методика расчета эффективности регистрации гамма-излучения больших образцов тонким планарным HPGe детектором	15
1.1.3 Тестирование алгоритма расчета	18
1.1.4 Эксперимент.....	20
1.1.5 Результат.....	21
1.2 Абсолютная методика определения Co, Mn, Ta, Se, Au в образцах донных отложений и почвы по радиоактивности монитора ^{58}Fe	25
1.3 Выводы к Главе 1	28
ГЛАВА 2. СПЕКТРОМЕТРИЯ НЕЙТРОННОГО И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ В РАЗВИТИИ МЕТОДИК НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА	30
2.1 Расчет температуры нейтронов в канале реактора	30
2.2 Измерение плотности потока нейтронов в каналах реактора.....	36
2.3 Применение «меченых» нейтронов для обнаружения взрывчатых веществ	44
2.3.1 Оценка возможности спектрометрического определения состава объектов	45
2.3.2 Ядерные реакции под действием быстрых нейтронов на ядрах C, N и O	52
2.3.3 Тестирование математической модели	54
2.3.4 Заключение.....	57
2.4 Выводы к Главе 2	57
ГЛАВА 3. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ И РАДИОХИМИЧЕСКИЕ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ.....	58
3.1 Особенности нейтронно-активационного определения платины и редкоземельных элементов в графитизированных породах.....	58

3.2 Определение Pt, элементов платиновой группы и Au в образцах тагамита и зювита из кратера Карского метеорита.....	60
3.2.1 Постановка задачи.....	60
3.2.2 Методика инструментального НАА образцов тагамита и зювита	64
3.2.3 Методика радиохимического определения Pt, Re, Pd, Ir и Au в образцах тагамита и зювита.....	65
3.2.4 Результаты исследования состава тагамита и зювита	69
3.3 Радиохимическое определение Pt, Re, Ir, Au и других элементов в кварц-адулярных жилах Милоградовского эпитермального Au-Ag месторождения	78
3.4 Межлабораторное сравнительное определение концентрации Re в углеродистых горных породах методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и инструментального нейтронно-активационного анализа.....	103
3.4.1 Методика масс-спектрометрического определения Re в диктионемовых сланцах.....	104
3.4.2 Методика нейтронно-активационного определения Re в диктионемовых сланцах.....	106
3.4.3 Заключение.....	109
3.5 Определение концентрации золота и серебра в хвостах золотодобывающей промышленности.....	110
3.6 Выводы к Главе 3	115
ГЛАВА 4. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ И РАДИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ НАА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ С СИЛЬНО АКТИВИРУЮЩЕЙСЯ МАТРИЦЕЙ.....	117
4.1 Анализ теллурида марганца ртути	117
4.1.1 Радиохимическая методика нейтронно-активационного анализа $Mn_xHg_{1-x}Te$	117
4.1.2 Инструментальная методика нейтронно-активационного анализа $Mn_xHg_{1-x}Te$	121
4.2 Определение содержания W и Na в высокочистом молибдене, обогащенном на 98.61 % стабильным ^{98}Mo	128
4.3 Инструментальный нейтронно-активационный анализ образцов высокочистых сцинтилляционных керамик на основе оксисульфида гадолия.....	134
4.4 Радиохимический нейтронно-активационный анализ чистого урана с предварительным концентрированием определяемых элементов	145
4.4.1 Эксперимент.....	145
4.4.2 Результаты и обсуждение	146
4.4.3 Выводы	149
4.5 Исследование элементного состава технического кобальта методом ИНАА	149
4.5.1 Эксперимент и теория.....	150

4.5.2 Результаты и обсуждения.....	157
4.5.3 Выводы.....	158
4.6 Определение стехиометрии монокристаллов селенида цинка и концентрации легирующих ионов теллура методом рентгенофлуоресцентного анализа.....	158
4.6.1 Эксперимент.....	159
4.6.2 Результаты и обсуждение	162
4.6.3 Выводы	163
4.7 Выводы к Главе 4	164
ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ВЕРОЯТНОСТИ РЕГИСТРАЦИИ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ЭЛЕКТРОННОГО АНТИНЕЙТРИНО В ЭКСПЕРИМЕНТАХ НА РЕАКТОРЕ	167
5.1 Испытания прототипа детектора электронного антинейтрино на реакторе ВВР-М ПИЯФ	167
5.2 Испытания модели детектора электронного антинейтрино на реакторе СМ-3.....	169
5.2.1 Пассивная защита	169
5.2.2 Калибровка детектора электронного антинейтрино	170
5.2.3 Фон нейтронного и гамма-излучений в нейтринной лаборатории на реакторе СМ-3 ...	172
5.2.4 Выводы	177
5.3 Исследование естественной радиоактивности и элементного состава больших образцов конструкционных материалов установки для регистрации электронного антинейтрино	177
5.4 Исследование естественной радиоактивности строительных материалов, используемых для создания нейтринного детектора.....	199
5.5 Нейтронно-радиационное исследование кинетики и термодинамики сорбции Gd на сорбенте С100 для создания мишени детектора электронных антинейтрино	202
5.5.1 Эксперимент.....	203
5.5.2. Результаты измерений.....	207
5.6 Распад без отдачи изомерных уровней гадолиния в условиях резонансного (мессбауэровский экран) окружения как причина ухудшения быстродействия нейтронного детектора	222
5.7 Выводы к Главе 5	228
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	230
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	232
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	234

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Экономика страны не может развиваться без мощной сырьевой базы. Это требует поиска новых месторождений, оценки рентабельности открытых и разрабатываемых месторождений. Все богатые месторождения уже разработаны, поэтому сейчас переходят на месторождения с низким содержанием полезных ископаемых, вскрышные породы, хвосты обогатительных комбинатов. Это требует создания более чувствительных методик анализа.

Определение химического состава веществ, материалов, изделий с последующим сопоставлением их свойств с установленными требованиями является областью исследований, называемой аналитическим контролем. С одной стороны, аналитический контроль это наука, развивающая методы исследования состава вещества. С другой, инструмент для проведения входного контроля, отслеживания качества изделия на всех этапах производства и сертификации. Современный уровень развития мировой экономики предъявляет все более жесткие требования к качеству сырья и готовых изделий, что в свою очередь требует развития методов аналитического контроля. По данным ежеквартальных межлабораторных сравнительных анализов за период 2012–2019 гг. по 100 аккредитованным лабораториям Федерального центра гигиены и эпидемиологии РФ доля неверных результатов составила 10–40 %. Перечень методов, включенных в процедуру межлабораторных исследований, за период 2012–2019 гг. сократился с 32 до 5. Сокращение аккредитованных методов исследования состава вещества означает, что невозможно гарантировать качество выпускаемого сырья и готовых изделий. Таким образом, развитие методик исследования состава вещества – экономически актуальная задача, которая может быть успешно решена с помощью высокочувствительных, многоэлементных и неразрушающих нейтронных методов анализа.

Степень разработанности темы

Нейтронные методы исследования связаны со спектрометрией нейтронов для определения оптимальных условий облучения образцов в полях быстрых, эпитепловых и тепловых нейтронов. Известны методы восстановления спектра быстрых нейтронов с энергией до 20 МэВ по скоростям пороговых ядерных реакций [1], [2]. Методика эффективных пороговых сечений с дифференцированием интегрального спектра позволит более корректно

оценить энергетическое распределение быстрых нейтронов. Интерес к этому вопросу отражен в исследованиях российских и зарубежных авторов [3], [4], [5].

Коэффициенты самоэкранирования эпитепловых нейтронов считают методом Трубе из условия, что радиоактивность монитора определена на 90–95 % одним резонансом без учета остальных резонансов и $1/E$ составляющей сечения, где E – энергия нейтронов. Кроме того, жесткость спектра тепловых нейтронов считают без учета температуры нейтронов. Учет этих факторов увеличивает точность нейтронной спектрометрии [6], [7] и абсолютных методик активационного анализа [8], [9].

В период 2009–2012 гг. МАГАТЭ поддержало наш проект «Research of the Large Oil Samples by Neutron Activation Analysis» по развитию методик анализа больших образцов, что стало новым направлением в нейтронно-активационном анализе. Метод «меченых» нейтронов, разработанный в Арагонской лаборатории [10], впервые применен для определения трехмерного распределения взрывчатых веществ (N, O, C) в большом образце (0.25 м^3).

Подтверждена гипотеза [11], [12] о многократном рассеянии на резонансных ядрах внутри образца кванта γ -излучения, испущенного без отдачи, из распада изомерного состояния возбужденного ядра, что может привести к созданию более совершенных сцинтилляторов.

Сорбенты C100 и A400 лучше выделяют Pt, Au, Ir, Re, Pd из раствора HCl по сравнению с сорбентами Dowex 50W \times 8, КУ-2-8 [13], [14] и Dowex 1 [15]. Золото хорошо экстрагируется трибутилфосфатом (ТБФ) и триоктиламином (ТОА) из HCl, H₃PO₄ и HNO₃ [16], [17]. Золото выделяется в ионообменных системах на сорбенте Dowex-1-8 из раствора HCl или H₃PO₄, а также в системе сорбент АВ-17 – раствор HNO₃ [18], [19]. Однако Ag в этих системах не выделяется. По нашим данным, трибутилфосфат одновременно экстрагирует Au и Ag из раствора 1М HBr в виде комплексов H[AuBr₄] \cdot 3ТБФ и H[AgCl₂] \cdot 3ТБФ.

Радиоактивность продуктов деления ²³⁵U и ²³⁸U не позволяет провести радиохимический анализ образца чистого U [20], [21]. Предварительное концентрирование элементов из раствора необлученного образца позволило провести анализ высокочистого U [22].

Трибутилфосфат и триоктиламин, рекомендованные в [23], [24], [25] для экстрагирования Hg, Te, Sb и J, оказались неэффективными для анализа Mn_xHg_{1-x}Te. По данным [16], [18], селективное отделение Hg, Te, Sb, J от 20 элементов получается в системе сорбент АВ-17 – раствор 1 М HCl. Наши данные показали, что лучше подходит раствор 4 М HCl [26].

Цель и задачи

Цель диссертации – развитие комплекса спектрометрических и радиохимических процедур, алгоритмов моделирования процесса облучения нейтронами образцов, матрица которых имеет большое сечение взаимодействия с нейтронами, совершенствование методик

исследования состава геологических образцов и высокочистых материалов. В диссертации решены следующие задачи

1. Разработаны методики анализа образцов с большим сечением поглощения нейтронов. Решена задача спектрометрии нейтронов в каналах реактора ВВР-М, определены оптимальные условия обучения и регистрации спектров γ -излучения исследуемых образцов.

2. Разработаны расчетные методики нейтронно-активационного анализа (НАА) больших образцов ($V > 50 \text{ см}^3$), увеличена точность расчета эффективности регистрации полупроводникового детектора из высокочистого германия (HPGe) для объемной геометрии образца. Методом Монте-Карло рассчитано распределение плотности потока тепловых и эпитепловых нейтронов внутри образца. Решена задача идентификации, количественного определения и трехмерного пространственного распределения C, N, O в большом объекте.

3. Разработаны процедуры ионообменного и экстракционного выделения Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Re из растворов геологических образцов в HCl и HBr сорбентами А400, С100 и трибутилфосфатом с факторами очистки 10^3 – 10^6 .

4. Для необлученного образца U в системе ТБФ – раствор 6М HNO₃ разработана процедура предварительного концентрирования и количественного определения элементов, в том числе входящих в состав продуктов деления ²³⁵U.

5. Для высокочистого полупроводникового монокристалла Mn_xHg_{1-x}Te разработана процедура отделения Hg, Te, Sb, J от 22 элементов с фактором очистки 10^9 в системе сорбент АВ-17 – раствор HCl.

6. Рассчитан вклад вторичного K_α излучения матрицы образца в возбуждение вторичного K_α излучения определяемого элемента при возбуждении рентгеновского спектра образца ZnSe(Te) излучением внешнего источника рентгеновского излучения.

7. Выбраны низкофоновые конструкционные материалы детектора электронного антинейтрино. Получен сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом, содержащий в 10 раз больше Gd³⁺, чем сцинтиллятор BC-525.

8. Измерено изменение наблюдаемого периода полураспада изомерного уровня ^{161m}Dy от количества резонансных ядер в его окружении.

Научная новизна

1. Рассчитано отношение плотности потоков эпитепловых и тепловых нейтронов с учетом температуры нейтронов.

2. Одноуровневый и многоуровневый формализм Брейта – Вигнера использован для расчета сечений ядерных реакций радиационного захвата, деления, упругого и потенциального рассеяния. Расчет выполнен с учетом резонансной интерференции и изменения формы

резонансных линий от температуры среды. Смоделированы спектры γ -излучения, образующиеся в результате неупругого рассеяния нейтронов с энергией 14 МэВ на ядрах атомов химических элементов, характерных для взрывчатых веществ.

3. Для растворов сложного солевого состава геологических образцов исследована кинетика сорбции Au, Pt, Re на сорбенте А400 из раствора HCl. Измерены кривые элюирования, профили распределения по длине хроматографической колонки, зависимость коэффициентов распределения Au, Ag, Pt, Re, Ir и еще 20 элементов от концентрации кислот в ионообменной системе сорбент С100 – раствор HCl, и в экстракционной системе трибутилфосфат – раствор HBr.

4. Измерен вклад продуктов деления ^{235}U и ^{239}Np в результаты радиохимического анализа чистого U. Измерено содержание элементов из состава продуктов деления ^{235}U (Mo, Ce, Se, Eu, Gd, Tb) в образцах чистого урана. Определена зависимость коэффициентов распределения Hg, Te, Sb, J и 26 элементов от концентрации HCl и зависимость коэффициента распределения Te от его собственной концентрации в системе сорбент АВ-17 – раствор HCl.

5. Измерены кинетические и термодинамические константы сорбции Gd^{3+} на сорбенте С100 из водных и солянокислых растворов, определены лимитирующие стадии процесса. Экспериментально установлено, что γ -квант из распада без отдачи изомерного уровня в основное состояние может многократно рассеиваться на резонансных ядрах в образце.

6. Определена стехиометрия, оптические свойства и радиационная стойкость образцов высокочистого полупроводникового монокристалла ZnSe(Te).

Теоретическая и практическая значимость работы

Диссертация затрагивает фундаментальные вопросы исследования распада возбужденных мёссбауэровских ядер в условиях резонансного окружения, вопросы спектрометрии нейтронного, гамма- и рентгеновского излучений. В диссертации исследованы кинетика и термодинамика массопереноса элементов в ионообменных и экстракционных системах. Полученные данные могут быть использованы в решении фундаментальных задач ядерной и нейтронной физики, ядерной спектроскопии и аналитической химии.

1. Проведен входной контроль сырья и готовых изделий при выращивании монокристаллов типа A_2B_6 , (институт Монокристаллов, Харьков) сцинтилляционных керамик $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}(\text{Pr},\text{Ce})$ (ГОИ, СПб). Установлено, что относительный (CsJ) световой выход $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}(\text{Pr},\text{Ce})$ увеличивается до 40 %, когда содержание Ce уменьшается до 10^{-5} %, а легирование Tb ($\sim 10^{-6}$ %) снижает послесвечения до 0.05 % после 5 мс. Присутствие примеси Cd в сырье при выращивании $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ приводит к внедрению ионов Cd^{2+} в решетку монокристалла. Ион Cd снижает ионность связи Hg–Te, снижает энергию образования и

диффузии дефектов, приводит к температурной и временной нестабильности электрофизических свойств монокристалла $Mn_xHg_{1-x}Te$. Применение вторичного $K\alpha$ излучения Cd , возбуждаемого излучением ^{241}Am для возбуждения рентгеновского спектра образцов $ZnSe(Te)$, снизило фон в спектре образца и увеличило чувствительность РФА методики определения стехиометрии образца.

2. Результаты анализа больших образцов нефти использованы ВСЕГЕИ для оценки рентабельности и приоритета разработки 100 месторождений Восточной Сибири. Аттестована методика измерения массовой доли Zn в пробах нефти методом НАА, свидетельство ВНИИМ № 242/100-09 от 14.12.2009. Впервые измерено трехмерное распределение взрывчатых веществ в больших объектах с разрешением ± 2.5 см и вероятностью обнаружения 90 %. Создана установка контроля багажа на наличие взрывчатых веществ (фирма РАТЭК).

3. Измерено содержание Au , Pt , Re , Ir , Ag в образцах Милоградского месторождения. Месторождение стало четвертым в мире эпитермальным $Au-Ag$ месторождением с платиновой минерализацией, что является уникальным геологическим явлением. Подтверждена гипотеза о формировании минералов Au , Ag , Pt , Pd , Ir , Re в импактных породах. Определено содержание Au и Ag в хвостах Алмалыкского и Чадакского ГОК, прошедших стадию цианирования и извлечения. Установлено, что при обработке хвостов СВЧ-полем железа, ассоциированное с Au и Ag , переходит в ферромагнитное состояние Fe_3O_4 . После обработки хвостов СВЧ-полем магнитной фракции содержание Au и Ag увеличивалось в 10 раз.

4. Создана мишень, детектирующая $\tilde{\nu}_e$ по регистрации нейтрона, которая имеет в 8 раз большую эффективность регистрации нейтрона, чем жидкий сцинтиллятор ВС-525 того же размера.

Методология и методы исследования

В работе использованы методы ядерной спектроскопии, спектрометрии нейтронного и γ -излучений, нейтронно-активационный, нейтронно-радиационный и РФА анализы. Методом Монте-Карло моделировались процессы облучения больших объектов нейтронами. Также моделировались спектры γ -излучения этих объектов, регистрируемые детектором $NaI(Tl)$. В работе использованы методы экстракционной и ионообменной хроматографии.

Положения, выносимые на защиту

1. Спектрометрия нейтронного и γ -излучений, определение оптимальных условий облучения и получения требуемого соотношения сигнал-фон в спектре γ -излучения исследуемого образца, матрица которого имеет большое сечение взаимодействия с нейтронами.

2. Совокупность инструментальных процедур и алгоритмов моделирования для развития

методик идентификации, количественного определения и оценки трехмерного пространственного распределения примесей в большом объекте.

3. Исследования ионообменных и экстракционных процессов в ионообменных системах сорбент А400 – раствор HCl, сорбент АВ-17 – раствор HCl, сорбент С100 – раствор HCl, в экстракционных системах трибутилфосфат – раствор HBr, трибутилфосфат – раствор HNO₃.

4. Исследования элементного состава геологических образцов и высокочистых материалов и оценка влияния состава на свойства высокочистых материалов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечена применением надежных физико-химических методов исследования. Статистическая обработка полученных данных показала высокую повторяемость и хорошее совпадение некоторых результатов с опубликованными теоретическими прогнозами ведущих специалистов в области ядерной и нейтронной физики. Достоверность результатов подтверждается результатами межлабораторных сравнительных исследований состава геологических образцов (ПИЯФ, ВНИИМ, ДВГИ ДВО РАН, ИГЕМ РАН). Во ВНИИМ им Д.И. Менделеева аттестована методика выполнения измерений массовой доли цинка в пробах нефти методом нейтронно-активационного анализа, № 242/100-09 от 14.12.2009.

Методики анализа и результаты исследования элементного состава больших образцов нефти из месторождений Восточной Сибири (договор со ВСЕГЕИ) и археологических образцов Перуанской керамики вошли в четыре отчета МАГАТЭ за 2009–2012 гг. по проекту "Application of Large Sample Neutron Activation Analysis for Inhomogeneous Bulk Archaeological Samples and Bulk objects" и в сборник технической документации МАГАТЭ "Advances in Neutron Activation Analysis of Large Objects with Emphasis on Archaeological Examples", IAEA-TECDOC-1838 за 2018 год.

Работа поддержана грантами: «Разработка методик инструментального и радиохимического нейтронно-активационного анализа высокочистых материалов» (2002–2004 гг., грант STCU Uzb26); «Исследование влияния резонансного (мёссбауровские ядра) окружения на характеристики распада изомерных состояний атомных ядер в наносекундной области» (2006 г., грант РФФИ 05-02-16018); «Поиск осцилляций стерильного нейтрино» (2013–2015 гг., грант РФФИ 12-02-12111-офи_м).

Экспериментальные результаты были представлены на следующих конференциях: «Ядерная и радиационная физика», 11 международная конференция (Алматы, 12–15 сентября 2017); «Ядро-2017», Международная конференция (Алматы, 12-15 сентября 2017); «Ядерная наука и ее применение», 8 Евразийская научно-практическая конференция (Алматы, 12–15

сентября 2017); «Радиационные технологии. Ядерная медицина», Научно-практическая конференция (НИИТФА, Киргизская Республика, 11–13 октября 2016); «Ядерная и радиационная физика», 10 международная конференция (Курчатов, Республика Казахстан, 8–11 сентября 2015); «Радиационные технологии: достижения и перспективы развития», 2-я конференция (Ялта, ОАО «НИИТФА», 21–23 октября 2014); «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике», 16 международная научно-практическая конференция (Санкт-Петербург, 5–6 декабря 2013); «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике», 14 международная научно-практическая конференция (Санкт-Петербург, 4–5 декабря 2012); «Исследовательские реакторы в разработке ядерных технологий нового поколения и фундаментальных исследованиях», Международная научная конференция (ГНЦ НИИАР, Димитровград, Россия, 5–9 декабря 2011); «Ядерная и радиационная физика», 8 международная конференция (Алматы, 20–23 сентября 2011); «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике», 9-я международная конференция (Санкт Петербург, 22–23 апреля 2010); "Application of Large Sample Neutron Activation Analysis Techniques for Inhomogeneous Bulk Archaeological Samples and Large Objects", совещание МАГАТЭ (Вена, 19–23 января 2009); "Application of Large Sample Neutron Activation Analysis Techniques for Inhomogeneous Bulk Archaeological Samples and Large Objects", совещание МАГАТЭ (Делфт, Нидерланды, 17–21 мая 2010); The 10th conference modern trends in activation analysis (USA, Maryland, 19–23 April 1999); The 4th international conference on modern problems of nuclear physics (Tashkent, Sept. 2001); The 14th radiochemical conference (Marignske Lazlo, 14–19 апреля 2002); The third conference “Radioisotopes and their applications” (Tashkent, 8–10 October 2002); «Современные проблемы ядерной физики», 15 международная конференция (Самарканд, 12–15 августа 2003).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и заключения. Диссертация содержит 254 страницы компьютерного текста, включая 97 таблиц и 173 рисунок. Работы опубликованы в 31 публикации, из них 25 – в реферируемых журналах.

ГЛАВА 1. РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ДЛЯ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

1.1 Расчетные методы для НАА больших образцов сырой нефти

В энергетике и химической промышленности широко используются природные и искусственные углеводороды, что приводит к значительному потреблению сырой нефти и нефтепродуктов. С одной стороны, для переработки нефти используются химические катализаторы, такие как Fe, Co, Ni, V, W, Mo, Pt, Pd, с другой стороны, такие элементы, как N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te являются каталитическими ядами. Содержание элементов в нефти может изменяться от 10^{-9} до 0.5 %. Оценка их содержания в исходном сырье позволит скорректировать процесс переработки нефти и сэкономить дорогостоящее сырье, к которому относятся, например, Pt и Pd.

Обычно в инструментальном нейтронно-активационном анализе (НАА) используются образцы точечной геометрии (малый объем, малая масса) для снижения эффектов самоэкранирования нейтронного потока и поглощения гамма-излучения внутри образца. Однако интенсивность γ -линий аналитических нуклидов в спектре образца, а значит и чувствительность их определения может быть повышена за счет увеличения, до определенных пределов, массы образца. Это и было использовано в настоящей работе для улучшения предела обнаружения и увеличения числа определяемых элементов.

Метод Монте-Карло является вероятностным, в котором отслеживается путь нейтрона от момента появления его в образце до поглощения или вылета за пределы образца. При этом моделируются все процессы его взаимодействия. Как результат появляется возможность моделировать процессы в сложных многоэлементных системах. Так, этот метод использовали для моделирования взаимодействия нейтрона с образцом при измерении хлора с помощью нейтронно-радиационного анализа [27], для оценки распределения нейтронного и γ -поток в почве, смоченной чистой и соленой водой, а также сырой нефтью [28]. В настоящей работе этим методом рассчитывали распределение плотности нейтронного потока и удельной радиоактивности определяемых элементов внутри больших образцов.

1.1.1 Методика расчета сечений взаимодействия и кинематических параметров рассеяния нейтрона в большом образце

Рассчитываются сечения ядерных реакций (n,γ) , (n,n) , (n,f) в зависимости от энергии нейтрона и распределение тепловых и эпитепловых нейтронов в образце. Ядерно-физические данные взяты из ENDF/B VII.0 и ENSDF (BNL-NCS-51655-01/02-Rev). Используя одноуровневый формализм Брейта – Вигнера для одиночных разрешенных резонансов, рассчитывали сечения ядерных реакций [29], [30]:

$$\text{для радиационного захвата } \sigma_\gamma = \sum_l \sum_r \sigma_{mr} \frac{\Gamma_{\gamma r}}{\Gamma_r} \Psi(\theta, x);$$

$$\text{для процесса деления } \sigma_f = \sum_l \sum_r \sigma_{mr} \frac{\Gamma_{fr}}{\Gamma_r} \Psi(\theta, x);$$

$$\text{для упругого рассеяния } \sigma_n = \sigma_p + \sum_l \sum_r \sigma_{mr} \left\{ \left[\cos 2\varphi_l - \left(1 - \frac{\Gamma_{nr}}{\Gamma_r} \right) \right] \Psi(\theta, x) + \sin 2\varphi_l \chi(\theta, x) \right\},$$

где Γ_{nr} , $\Gamma_{\gamma r}$, Γ_{fr} , Γ_r – нейтронная, радиационная, делительная и суммарная ширина резонанса соответственно; l – орбитальный момент; J – спин или суммарный угловой момент резонанса;

φ_l – фазовый сдвиг; $\sigma_p = \sum_l \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \theta_l$ – сечение потенциального рассеяния нейтронов,

$\sigma_{mr} = \frac{4\pi}{k^2} g_J \frac{\Gamma_{nr}}{\Gamma_r}$ – сечение в максимуме резонанса; g_j – статистический весовой множитель;

$k = 2.196771 \cdot 10^{-3} \frac{A}{A+1} \sqrt{E}$ – волновое число падающего нейтрона, зависящее от его энергии E

и отношения атомного веса к массе нейтрона A для рассматриваемого изотопа. Температурная зависимость формы резонансной линии определяется функциями Ψ и χ , которые имеют вид:

$$\Psi(\theta, x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \theta \operatorname{Re} W\left(\frac{\theta x}{2}, \frac{\theta}{2}\right) \text{ и } \chi(\theta, x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \theta \operatorname{Im} W\left(\frac{\theta x}{2}, \frac{\theta}{2}\right), \text{ где } \theta = \frac{\Gamma_r}{\sqrt{4kTE/A}}$$

равенством $x = \frac{2(E-E_r')}{\Gamma_r}$; T – абсолютная температура; k – постоянная Больцмана; E_r' –

приведенная резонансная энергия; $W(x, y) = e^{-z^2} \operatorname{erfc}(-iz) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{z-t} dt$ – комплексная

функция вероятности. Для учета резонансной интерференции используется многоуровневый формализм Брейта – Вигнера. В этом случае резонансы описываются теми же формулами, за исключением того, что член, описывающий интерференцию резонансов, включается в формулу для сечения упругого рассеяния:

$$\sigma_{n,n}^l(E) = \frac{\pi}{k^2} \sum_J g_J \sum_{r=2}^{NR_J} \sum_{s=1}^{r-1} \frac{2\Gamma_{nr}\Gamma_{ns} \left[(E-E_r')(E-E_s') + \frac{1}{4}\Gamma_r\Gamma_s \right]}{\left[(E-E_r')^2 + (\Gamma_r/2)^2 \right] \left[(E-E_s')^2 + (\Gamma_s/2)^2 \right]} \quad (1.1)$$

Сечение процесса рассчитывается как сумма резонансной составляющей и подложки $\sigma(E)$, рассчитанной по данным секции 3 файла ENDF.

Из секции 4 файла ENDF извлекаются параметры углового распределения упруго рассеянных нейтронов и нейтронов, неупруго рассеянных с возбуждением дискретных уровней ядра. Эти параметры извлекаются либо в виде зависимости $f(\mu, E)$, либо в виде коэффициентов полинома Лежандра. Вероятность того, что в лабораторной системе координат или в системе центра масс падающий нейтрон с энергией E будет рассеян в интервале $d\mu$ с углом, косинус которого равен μ , описывается уравнением $f(\mu, E) = \sum_{l=0}^{NL} \frac{2l+1}{2} a_l(E) P_l(\mu)$. В уравнении: E – энергия падающей частицы в лабораторной системе координат; l – порядок полинома Лежандра; a_l – коэффициент полинома Лежандра порядка l ; $P_l(\mu)$ – коэффициент проницаемости; NL – высший порядок полинома Лежандра. Следующие нерелятивистские кинематические формулы использованы в программе для описания процесса рассеяния нейтрона в системе центра масс (рисунок 1.1) и в лабораторной системе координат (рисунок 1.2):

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{m_2}{m_1}; & A' &= \frac{m_3}{m_1}; & \beta &= \left(\frac{A(A+1-A')}{A'} \left[1 + \frac{(1+A)Q}{AE_1} \right] \right)^{1/2}; \\
 \gamma &= \frac{A'}{A+1-A'} \beta; & \varepsilon_1 &= \left(\frac{A}{A+1} \right)^2 E_1; & \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1} &= \frac{A'}{A^2} \beta^2; \\
 \frac{\varepsilon_4}{\varepsilon_1} &= \frac{A'}{A+1-A'} \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1}; & \mu_3 &= \mu = -\mu_4; & \frac{E_3}{E_1} &= \frac{A'}{(1+A)^2} (\beta^2 + 1 + 2\beta\mu); \\
 \frac{E_4}{E_1} &= \frac{A+1-A'}{(1+A)^2} (\gamma^2 + 1 - 2\gamma\mu); & \omega_3 &= \frac{1+\beta\mu}{\sqrt{\beta^2 + 1 + 2\beta\mu}}; & \omega_4 &= \frac{1-\gamma\mu}{\sqrt{\gamma^2 + 1 - 2\gamma\mu}}.
 \end{aligned}$$

В нашем случае падающая и рассеянная частицы являются одним и тем же нейтроном, поэтому $A' = 1$. При упругом рассеянии $A' = 1$, $Q = 0$, где Q – энергия реакции.

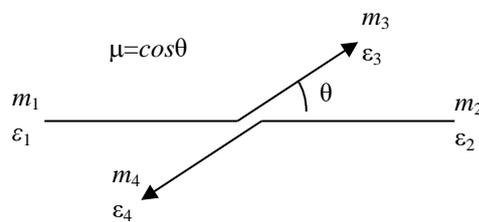


Рисунок 1.1 – Рассеяние нейтрона в системе центра масс

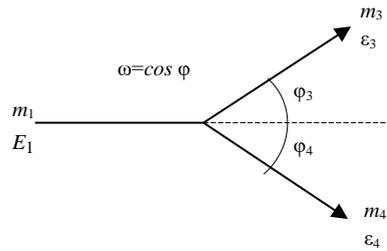


Рисунок 1.2 – Рассеяние нейтрона в лабораторной системе координат

Спектр нейтронов был описан уравнениями: для тепловых нейтронов $f_{th} = E e^{-\frac{E a_{th}}{kT}} (kT)^{-2} b_{th}^{-1}$ при $a_{th} = 0.99$, $b_{th} = 14.79$, энергия нейтрона E взята в единицах эВ; для эпитепловых нейтронов – $f_{epi} = 10^{a_{epi} \lg(E) + b_{epi}}$ при $a_{epi} = -0.73$, $b_{epi} = -1.81$, энергия нейтрона E взята в единицах эВ, для быстрых нейтронов $f_f = a_f e^{-b_f E} \sqrt{E} 10^{-5}$ при $a_f = 0.16$, $b_f = 0.5$ и энергия E взята в единицах МэВ. Форма спектра нейтронов, заложенная в программе, представлена на рисунке 1.3.

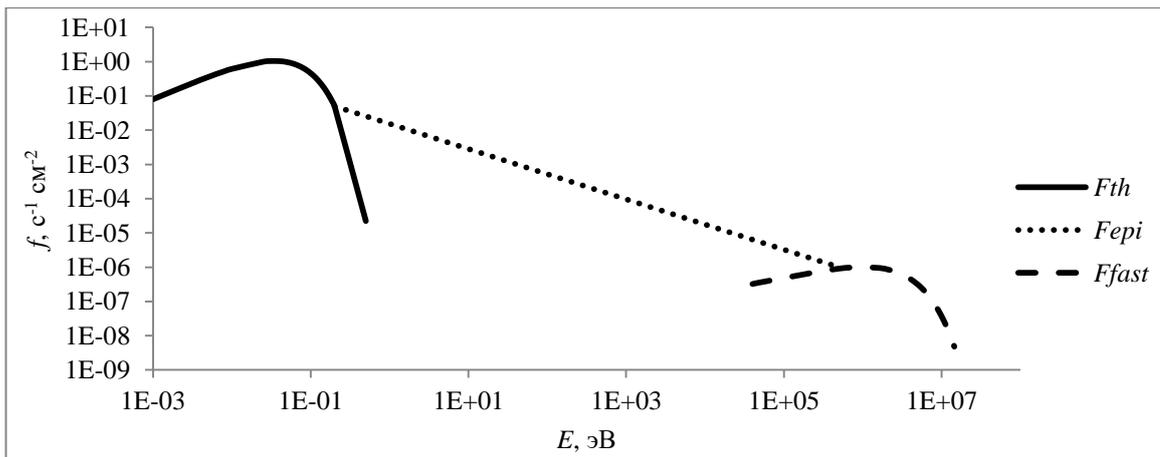


Рисунок 1.3 – Форма спектра нейтронов

1.1.2 Методика расчета эффективности регистрации гамма-излучения больших образцов тонким планарным HPGe детектором

Геометрической формой образца, заложенной в программе, является цилиндр переменной высоты и радиуса. Полная абсолютная эффективность $\epsilon(E)$ регистрации тонкого планарного детектора из особо чистого германия была рассчитана в геометрии, показанной на рисунке 1.4. На рисунке принято: 1 – большой образец, 2 – планарный детектор; x и y – расстояние, проходимое гамма-излучением в детекторе и образце соответственно; a , b и R , l – радиус и высота детектора и образца соответственно; h_0 – расстояние от детектора до образца.

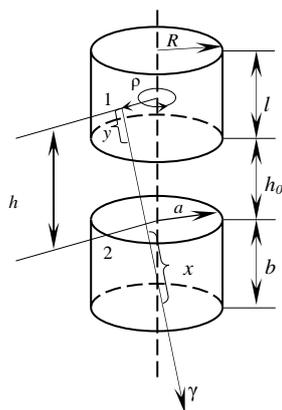


Рисунок 1.4 – Геометрия регистрации

Для упрощения расчетов было принято $a = R$. Зависимость $\varepsilon(E)$, с которой германиевый кристалл детектирует гамма-излучение с энергией E , рассчитывали по формуле [31]:

$$\varepsilon(E) = \frac{1}{\pi l a^2} k(E) \int_{h_0}^{h_0+l} dh \int_0^a \rho d\rho \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \left(\int_0^{\theta_1} \left(1 - \exp\left(-\frac{\mu(E)b}{\cos\theta}\right) \right) k_\tau k_a \sin\theta d\theta + \int_{\theta_1}^{\theta_2} \left(1 - \exp(-\mu(E)x_1) \right) k_\tau k_a \sin\theta d\theta \right) \quad (1.2)$$

где
$$x_1 = -\frac{\rho \sin\varphi + \sqrt{a^2 + \rho^2 \cos^2\varphi}}{\sin\theta} - \frac{h}{\cos\theta}; \quad \theta_1 = \arctg \frac{-\rho \sin\varphi + \sqrt{a^2 + \rho^2 \cos^2\varphi}}{h+b};$$

$$\theta_2 = \arctg \frac{-\rho \sin\varphi + \sqrt{a^2 + \rho^2 \cos^2\varphi}}{h}; \quad k_a = \exp\left(-\frac{\tau_{\text{end cap}}(E)h_{\text{end cap}}}{\cos\theta}\right) \exp\left(-\frac{\tau_{\text{Au}}(E)h_{\text{Au}}}{\cos\theta}\right);$$

$$k_\tau = \exp\left(-\frac{\tau(E)(h-h_0)}{\cos\theta}\right); \quad \mu(E) \text{ и } \tau(E) - \text{полные линейные коэффициенты поглощения детектора}$$

и образца; $k(E)$ – коэффициент, учитывающий вклад эффекта Комптона в эффективность регистрации (наш вклад в расчет); k_τ – коэффициент поглощения γ -излучения материалом образца; k_a – коэффициент поглощения γ -излучения в алюминиевой крышке или бериллиевом окне детектора и в напыленном на кристалле детектора слое Au; $\tau_{\text{end cap}}(E)$, $\tau_{\text{Au}}(E)$ – коэффициенты поглощения в Al или Be и Au; $h_{\text{end cap}}$, h_{Au} – толщина крышки детектора и золотого покрытия соответственно.

Коэффициент $k(E)$ рассчитывали как отклонение экспериментальной зависимости $\varepsilon_p(E)$ от расчетной $\varepsilon_{pc}(E)$ для точечного стандартного источника ^{152}Eu . Эффективность регистрации детектора для точечного источника рассчитывали по формуле [31]:

$$\varepsilon_p(E) = \frac{1}{2\Omega} \left[\int_0^{\theta_1} \left(1 - \exp\left(-\frac{\mu(E)b}{\cos\theta}\right) \right) k_a \sin\theta d\theta + \int_{\theta_1}^{\theta_2} \left(1 - \exp\left(\frac{\mu(E)h}{\cos\theta} - \frac{\mu(E)a}{\sin\theta}\right) \right) k_a \sin\theta d\theta \right] \quad (1.3)$$

где $\theta_1 = \arctg \frac{a}{h+b}$; $\theta_2 = \arctg \frac{a}{h}$; $\Omega = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{h}{\sqrt{h^2+a^2}} \right)$ – телесный угол детектора.

Экспериментальная и расчетная эффективность $\varepsilon(E)$ детектора ($S_{\text{раб}} = 10^3 \text{ мм}^2$, $b = 1.3 \text{ см}$) для большого образца ($R = 1.79 \text{ см}$, $l = 9 \text{ см}$, $h_0 = 3.5 \text{ см}$) даны на рисунке 1.5.

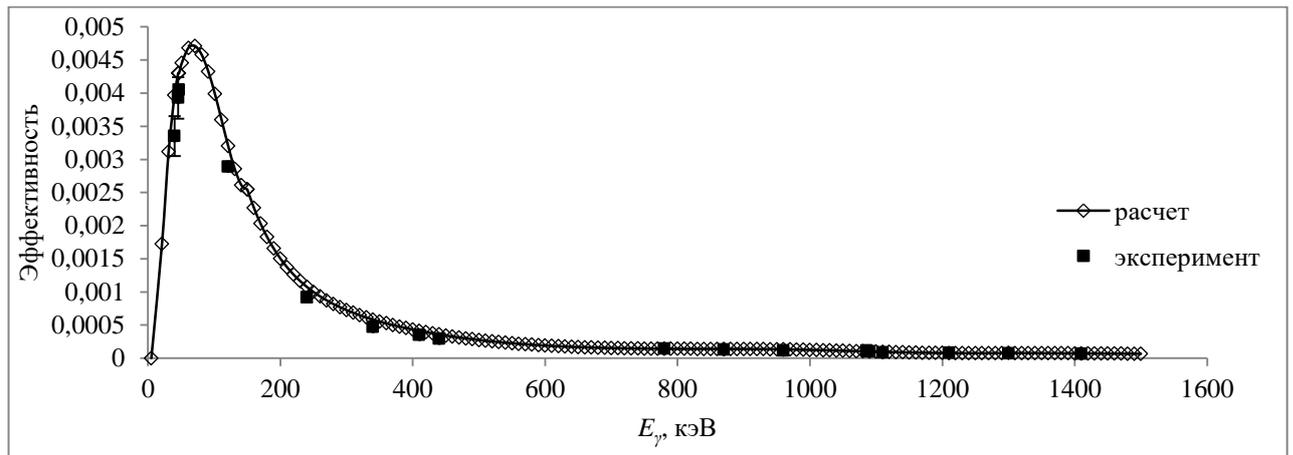


Рисунок 1.5 – Эффективность регистрации планарного HPGe детектора; образец $R = 1.1 \text{ см}$, $l = 9 \text{ см}$, $h_0 = 3.5 \text{ см}$

Экспериментальные данные получены по активности ^{152}Eu (1273 Бк), входящего в состав $\text{EuC}_6\text{H}_{20}\text{O}_{11.5}$. Раствор $\text{EuC}_6\text{H}_{20}\text{O}_{11.5}$ получен из облученного Eu_2O_3 (6.2 ммоль) при его взаимодействии с водным раствором уксусной кислоты (37.4 ммоль) в процессе кипячения. Общий объем раствора довели до объема образца (90.6 см^3) и переливали в стандартные бюксы перед регистрацией спектра гамма-излучения ^{152}Eu .

Для случая, когда $a > R$ или $a < R$, эффективность планарного детектора, при регистрации спектра большого образца, рассчитывали по уравнению [32]: $\varepsilon(E) = \varepsilon_p(E) \frac{\Omega}{\Omega_p}$. В уравнении: Ω – телесный угол, под которым виден детектор для большого образца, а Ω_p – телесный угол, под которым виден детектор для точечного (стандартного) образца. Когда радиус детектора больше радиуса образца ($a > R$), телесный угол Ω рассчитывали:

$$\Omega = \frac{4}{R^2 l} \int_0^l (h_0 + L) dL \int_0^R r dr \int_0^\pi d\varphi \int_0^a \frac{\rho d\rho}{\left[\rho^2 - 2\rho r \cos\varphi + r^2 + (h_0 + L)^2 \right]^{3/2}} \quad (1.4)$$

Когда $a < R$ телесный угол Ω рассчитывали по формуле:

$$\Omega' = \frac{4}{R^2 l} \int_0^l (h_0 + L) dL \int_0^R r dr \int_0^\pi d\phi \int_0^a \frac{\rho d\rho}{\left[\rho^2 - 2\rho r \cos \phi + r^2 + (h_0 + L)^2 \right]^{3/2}} \quad (1.5)$$

$$\Omega = \Omega' + \frac{4a}{(R^2 + a^2) l} \int_0^l dL \int_0^R r dr \int_0^\pi d\phi \int_{-b}^0 \frac{(r \cos \phi - a) dh}{\left[a^2 - 2ar \cos \phi + r^2 + (h_0 + L - h)^2 \right]^{3/2}} \quad (1.6)$$

1.1.3 Тестирование алгоритма расчета

Программа была протестирована с помощью пакета MCNP4C по цилиндрическому образцу NaCl ($\rho = 1.38 \text{ г/см}^3$) радиусом $R = 4.95 \text{ см}$ и высотой $H = 12.5 \text{ см}$, размещенному в изотропном максвелловском нейтронном потоке ($f = 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, $T = 293 \text{ К}$). Распределение нейтронного потока вдоль радиуса R , внутри образца на высоте 6.25 см от его дна дано на рисунке 1.6.

Экспериментальную проверку программы проводили на образце NaCl ($m = 1.35 \text{ кг}$, $R = 49.5 \text{ мм}$, $H = 125 \text{ мм}$). Мониторы нейтронного потока (Au 0.1 % – Al, Co 0.1 % – Al) равномерно размещали по периметру и высоте образца, а также внутри образца вдоль диаметра на высоте 62.5 мм от его основания. Образец облучали в канале реактора (биологический канал реактора ВВР-М) в потоке тепловых нейтронов $f_{th} = n \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 24 ч (рисунок 1.7).

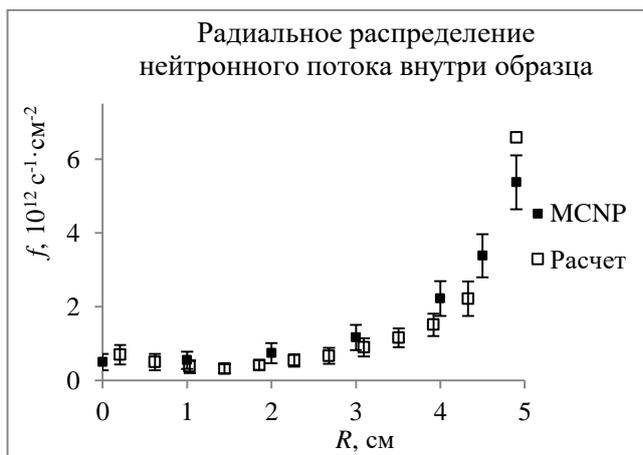


Рисунок 1.6 – Тепловые нейтроны

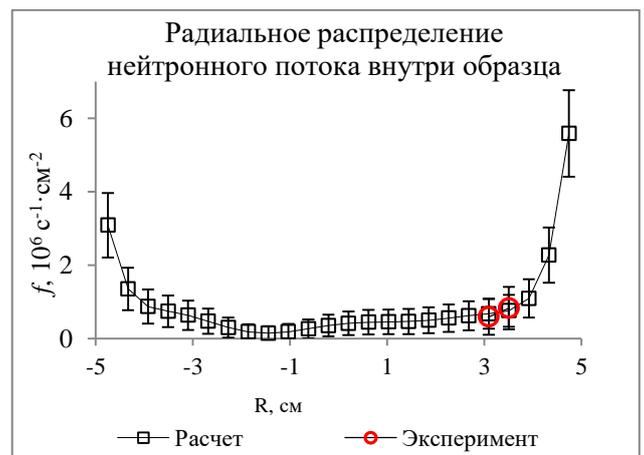


Рисунок 1.7 – Тепловые нейтроны

Расчетная методика нейтронно-активационного анализа была протестирована на больших образцах ($V = 30 \text{ см}^3$), приготовленных из государственных стандартных образцов

нефти МДКЦ1–МДКЦ3, соответствующих ГОСТ 13538-68, при содержании цинка 0.14, 0.1 и 0.07 % соответственно при абсолютной погрешности значений ± 0.01 при $P = 0.95$. Образцы облучали в сухом канале реактора вместе с мониторами потока. Величины потоков тепловых и эпитепловых нейтронов определяли по методу двух мониторов [33]. В качестве мониторов использовали фольги толщиной 0.1 мм из сплавов Au (0.1 %) – Al и Co (0.1 %) – Al. Для определения потока быстрых нейтронов использовали фольгу из чистого никеля (99.99 %) с естественным изотопным составом и толщиной 0.1 мм. Мониторы равномерно распределяли по высоте и периметру образца. Методом наименьших квадратов рассчитали распределение нейтронного потока по поверхности образца. Используя эти данные, рассчитали распределение нейтронов в ячейках, на которые был разбит образец. Массовую долю цинка рассчитывали по формуле

$$C = \frac{A \cdot M \cdot 100}{N_a \cdot p \cdot D \sum_{i=1}^n [m_i (\sigma_{th} \cdot f_{th,i} + I(\alpha) \cdot f_{epi,i})]}, \quad (1.7)$$

где A – радиоактивность ^{65}Zn в образце; n – число элементарных ячеек в образце; p – распространенность ^{64}Zn в природной смеси изотопов; M – атомная масса цинка, m_i – масса i -ой ячейки; N_a – число Авогадро; $D = [1 - \exp(-\lambda t_{ir})] \exp(\lambda t_d)$ – коэффициент, учитывающий время облучения t_{ir} и продолжительность выдержки образца t_d после облучения, $\lambda = \ln(2)/T_{1/2}$; $T_{1/2}$ – период полураспада ^{65}Zn ; $f_{th,i}, f_{epi,i}$ – плотности потока тепловых и эпитепловых нейтронов в i -й ячейке; $\sigma_{th} = 0.79 \pm 0.02$ барн – сечение активации ^{64}Zn на тепловых нейтронах; величину $I(\alpha)$ рассчитывали по формуле $I(\alpha) = \frac{I_0 - 0.429\sigma_{th}}{\bar{E}_r^2} + \frac{0.429\sigma_{th}}{(2\alpha + 1)0.55^\alpha}$, $I_0 = 1.37 \pm 0.06$ барн – резонансный интеграл активации ^{64}Zn ; $\bar{E}_r = 853$ кэВ – эффективная резонансная энергия [29], [34]. Коэффициент $\alpha = 0.023$, учитывающий отклонение потока эпитепловых нейтронов от закона $1/E$, рассчитан по активации золотого монитора. Для расчетов использовали $I_0 = 1550 \pm 28$ барн и сечение активации $\sigma_{th} = 98.65 \pm 0.09$ барн для ^{197}Au . Коэффициент α был рассчитан из условия равенства 0 функции $F(\alpha) = A_{theor} - A_{exp}$, где A_{exp} – экспериментально определенная активность монитора потока; $A_{theor} = (\sigma_{th} f_{th} + I(\alpha) f_{epi}) \frac{mpN_a}{M} D$; m – масса монитора; $p = 1$ – распространенность ^{197}Au ; $M = 196.96655$ – атомный вес золота (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Содержание Zn в стандартных образцах (абсолютная погрешность ± 0.01 , $P = 0.95$), полученное расчетным методом

Стандартный образец	Массовая доля	Результат анализа
МКДЦ-1	0.14	0.15 ± 0.02
МКДЦ-2	0.07	0.08 ± 0.01
МКДЦ-3	0.10	0.11 ± 0.01

1.1.4 Эксперимент

Обычные и большие образцы запаивали в кварцевые ампулы из высокочистого кварцевого стекла. Ампулы с обычными образцами, массой не более 100 мг, запаивали герметично. Ампулы с образцами массой ~ 50 г имели капилляр и были негерметичны. Капилляр необходим для уменьшения давления внутри ампулы, которое возникает за счет радиолиза, при облучении. Облучали образцы в реакторе ВВР-М при $P = 17$ МВт. Плотность потока тепловых и эпитепловых нейтронов при облучении обычных образцов ($m < 100$ мг) составила $4.3 \cdot 10^{13}$ и $1.5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно. Облучение обычных образцов проводили в мокром экспериментальном канале В3. Облучение больших образцов (~ 50 г) проводили в сухом канале В14. Плотность потоков тепловых и эпитепловых нейтронов составляли $n \cdot 10^{12}$ и $n \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно. Распределение плотности потока тепловых и эпитепловых нейтронов по поверхности образца определяли экспериментально методом двух мониторов [33] по золоту (Au – 0.1 %, Al) и кобальту (Co – 1.0 %, W – 2 %, Al). Для этого мониторы равномерно располагали по высоте и периметру большого образца. Время облучения составило 1 и 2 ч для обычных и больших образцов соответственно.

После облучения большие образцы переносили в чистые стеклянные бюксы и регистрировали спектр γ -излучения. Ампулы с обычными образцами и нулевой пробой (пустая ампула для контроля примесей в стекле ампулы) перед регистрацией спектра γ -излучения промывали в 0.5 М растворе HNO_3 дистиллированной водой и сушили. Спектры регистрировали через 2, 7 и 15 суток после облучения. Спектры анализируемых образцов регистрировалась двумя детекторами, коаксиальным детектором из особо чистого германия (эффективность регистрации 15 %, разрешение 2.8 кэВ по $E_\gamma = 1332.5$ кэВ от ^{60}Co) и тонким планарным детектором из высокочистого германия (эффективность регистрации 15 %, разрешение 0.9 кэВ по линии гамма-излучения с $E_\gamma = 121.7817$ кэВ от ^{152}Eu).

Относительный метод был применен для анализа обычных, а абсолютный метод для анализа больших образцов. В качестве образца сравнения в относительной методике использовали многоэлементный стандартный образец IAEA433, а также образцы сравнения собственного приготовления, которые готовили из водных или кислотных растворов с точно

известным содержанием солей определяемых элементов Au, Pt, W. Эти растворы в количестве 100 мкл запаивались в ампулы из высокочистого кварцевого стекла.

1.1.5 Результат

Расчетная и относительная методики нейтронно-активационного анализа были использованы для определения содержания Na, K, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Mo, Ba, La, W, Au и Hg в образце из Салимского нефтяного месторождения. Массовую долю определяемого элемента в большом образце рассчитывали по формуле 1.1. Усредненное значение массовой доли определяемых элементов \bar{c} по серии из четырех параллельных измерений, а также среднеквадратическое отклонение σ результатов измерений и доверительный интервал ΔC при уровне значимости $\alpha = 0.05$ приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Содержание элементов в образце нефти из Салимского нефтяного месторождения, определенное с помощью относительной и расчетной методик НАА, % масс

Элемент	Относительная методика	Расчетная методика	Элемент	Относительная методика	Расчетная методика
Na	$(3.3 \pm 0.2) 10^{-2}$	$(3.3 \pm 0.2) 10^{-2}$	Br	$(6.6 \pm 0.2) 10^{-4}$	$(6.0 \pm 0.1) 10^{-4}$
K	$(6.2 \pm 0.3) 10^{-4}$	$(6.3 \pm 0.5) 10^{-4}$	Mo	$(4.2 \pm 0.1) 10^{-7}$	$(4.6 \pm 0.3) 10^{-7}$
Cr	$(5.0 \pm 0.3) 10^{-5}$	$(5.1 \pm 0.4) 10^{-5}$	Ba	$(1.8 \pm 0.1) 10^{-3}$	$(1.5 \pm 0.2) 10^{-3}$
Fe	$(3.6 \pm 0.3) 10^{-3}$	$(3.4 \pm 0.3) 10^{-3}$	La	$(5.6 \pm 0.3) 10^{-5}$	$(5.8 \pm 0.2) 10^{-5}$
Co	$(1.16 \pm 0.05) 10^{-5}$	$(1.4 \pm 0.2) 10^{-5}$	W	$(4.1 \pm 0.1) 10^{-3}$	$(4.4 \pm 0.1) 10^{-3}$
Zn	$(8.3 \pm 0.4) 10^{-4}$	$(9.1 \pm 0.3) 10^{-4}$	Au	$(1.33 \pm 0.05) 10^{-7}$	$(1.5 \pm 0.1) 10^{-7}$
As	$(4.0 \pm 0.3) 10^{-5}$	$(4.2 \pm 0.3) 10^{-5}$	Hg	$(2.3 \pm 0.1) 10^{-6}$	$(2.4 \pm 0.1) 10^{-6}$

Предел обнаружения определяемых элементов рассчитывали по формуле $ПО = \frac{m_q 100}{m_s}$,

где m_s – масса образца; $m_q = \frac{A_q M}{N_a p (\sigma_{th} f_{thi} + I(\alpha) f_{epi}) D}$ – масса определяемого элемента в образце, которая создает минимальную радиоактивность A_q , требуемую для проведения измерений с необходимой статистической точностью. Согласно [33] A_q определяется по выражению

$$A_q = \frac{k_q^2}{2} \sqrt{1 + \frac{4\sigma_0^2}{k_q^2}}, \quad (1.8)$$

где k_q – обратная величина необходимого относительного стандартного отклонения; σ_0 – среднеквадратичное отклонение фоновых измерений. Пределы обнаружения определяемых элементов для расчетной методики приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – ПО элементов расчетной методики НАА больших образцов нефти, ppm

Элемент	ПО	Элемент	ПО	Элемент	ПО	Элемент	ПО
Na	0.1	Ge	0.2	Te	0.0005	Lu	0.0003
K	2	As	0.0001	Cs	0.0002	Hf	0.005
Ca	10	Se	0.003	Ba	0.02	Ta	0.002
Sc	0.0001	Br	0.0003	La	0.002	W	0.0007
Cr	0.006	Rb	0.01	Sm	0.0002	Ir	0.0008
Fe	0.6	Sr	0.1	Eu	0.006	Pt	0.007
Co	0.0005	Ce	0.004	Gd	0.002	Au	0.00008
Cu	0.2	Nd	0.02	Tb	0.0002	Hg	0.0002
Zr	0.02	Ag	0.001	Dy	0.004	Th	0.002
Mo	0.0003	Cd	0.001	Ho	0.007	U	0.001
Zn	0.2	Sn	0.007	Tm	0.002		
Ga	0.0003	Sb	0.0001	Yb	0.0001		

Образцы нефти анализировали двумя методами, сравнивая результаты расчетного метода с относительным нейтронно-активационным анализом аликвот образцов. Расчетная методика обеспечивает высокую чувствительность определения большого числа определяемых элементов в образце за один анализ. С помощью этой методики была проанализирована серия образцов сырой нефти из месторождений Восточной Сибири, данные по некоторым из них приведены в таблицах 1.4 и 1.5.

Эти исследования были проведены в рамках исследовательского проекта МАГАТЭ № 15249 “Application of Large Sample Neutron Activation Analysis Techniques for Inhomogeneous Bulk Archaeological Samples and Large Objects” в 2009–2012 годах.

Таблица 1.4 – Содержание элементов (ppm) в образцах сырой нефти из месторождений Восточной Сибири, определенных с помощью НАА

Элемент	Номер образца											
	№ 8	№ 9	№ 13	№ 14	№ 23	№ 25	№ 26	№ 30	№ 35	№ 36	№ 60	№ 61
Na	94(7)	5.1(6)	98(5)	2.4(3)10 ²	3.6(3)10 ²	1.1(1)10 ³	3.0(2)10 ²	1.1(1)10 ³	5.5(4)	1.8(2)10 ²	8(1)	33(2)
Ca	6.8(4)10 ²		3.5(9)10 ²	6.1(8)10 ²	7.8(5)10 ²	2.5(4)10 ³	1.1(1)10 ³	1.6(3)10 ³		1.0(1)10 ³		
Sc	7.7(5)10 ⁻³		6.4(8)10 ⁻³	4.0(6)10 ⁻²	3.5(4)10 ⁻³	1.8(2)10 ⁻²	1.1(2)10 ⁻²	0.26(1)		6.7(2)10 ⁻³		
Cr	1.7(4)	9.6(7)10 ⁻²	6.8(7)10 ⁻¹	0.38(5)	5.6(2)10 ⁻¹	3.8(7)	0.72(3)	12(1)		1.8(1)	1.1(1)	0.17(1)
Fe			27(2)	33(2)	31(1)	2.3(1)10 ²	18(2)	4.4(2)10 ²	15(1)	24(1)	12(1)	29(1)
Co		2.0(1)10 ⁻²	5.4(3)10 ⁻²	6.4(8)10 ⁻²	0.11(1)	1.0(1)	6.5(2)10 ⁻²	0.25(1)	0.19(1)	0.23(1)	0.21(1)	0.17(1)
Zn			0.48(7)		8.8(7)	11(1)	1.4(1)	11(1)		0.98(6)	0.75(4)	22(1)
As	1.2(1)		1.6(2)	0.31(7)	0.45(3)	4.9(2)	0.64(2)	0.90(2)		1.7(1)	15(1)	
Br	0.48(3)	4.1(5)10 ⁻²	1.1(1)	0.31(2)	6.2(4)	61(3)	0.29(2)	4.3(3)	19(2)		3.6(2)	15(1)
Sr	1.7(3)10 ²		34(6)	18(3)	23(4)	71(6)	30(4)	24(2)		1.1(2)10 ²		30(4)
Zr	1.7(4)10 ²		76(5)	1.1(2)10 ²	2.2(5)10 ²	6.4(7)10 ²	1.6(3)10 ²	2.3(1)10 ²	45(5)			
Mo		4.1(4)10 ⁻³							0.40(5)		0.29(3)	
Sb	1.50(8)		1.7(3)	0.45(6)	0.43(6)	1.8(2)	0.43(2)	0.22(1)		1.6(1)	8.0(4)10 ⁻³	
Ba	22(2)	7.2(8)	14(3)	21(1)	18(1)	1.5(1)10 ²	46(3)	58(2)	21(1)	23(1)	0.16(1)	8.1(1)
La	0.11(1)		0.30(2)	0.54(4)	0.60(3)	1.5(1)	0.44(2)	2.7(1)		2.6(1)10 ⁻²		
Ce	1.8(3)	0.43(9)	0.58(8)	0.93(8)	2.0(5)	6.1(4)	1.5(1)	4.8(2)	0.84(7)	1.1(1)	0.24(1)	0.35(1)
Nd	0.19(2)				0.20(6)	1.1(3)				3.3(1)10 ⁻²	8.3(9)10 ⁻²	
Sm	5.6(6)10 ⁻²	6.7(4)10 ⁻³	3.9(3)10 ⁻²	0.16(3)	7.7(3)10 ⁻²	0.31(1)	0.13(1)	0.21(1)	0.23(1)	6.2(2)10 ⁻²	6.3(2)10 ⁻³	7.2(3)10 ⁻³
Eu	9.8(5)10 ⁻²		1.9(1)10 ⁻²	5.1(2)10 ⁻²	3.2(1)10 ⁻²	0.12(1)	6.4(2)10 ⁻²	6.7(4)10 ⁻²		3.5(1)10 ⁻²		
Ho							0.40(9)			0.14(3)		
Yb	7.2(5)10 ⁻²		5.0(2)10 ⁻²	5.5(6)10 ⁻²	2.9(5)10 ⁻²	5.1(3)10 ⁻²	9.7(9)10 ⁻²	0.19(2)		5.2(4)10 ⁻²		
Lu		2.2(3)10 ⁻⁴	2.2(1)10 ⁻³	2.0(4)10 ⁻³	2.2(1)10 ⁻³			3.0(4)10 ⁻²		4.1(5)10 ⁻³		
Hf		3.9(5)10 ⁻³	4.9(7)10 ⁻²		5.0(6)10 ⁻²	0.23(4)10 ⁻¹	0.57(4)	0.57(3)		7.4(8)10 ⁻²		1.3(1)10 ⁻²
Ta		4.2(6)10 ⁻³					1.9(1)10 ⁻²	3.3(2)10 ⁻²		1.4(1)10 ⁻²		
W	6.4(8)10 ⁻³			8.2(7)		41(4)	0.47(2)					
Pt											1.8(2)10 ⁻²	
Au	1.7(1)10 ⁻³	8.0(3)10 ⁻⁵	1.5(1)10 ⁻³	1.3(1)10 ⁻³	1.3(1)10 ⁻³	1.1(1)10 ⁻²	1.3(1)10 ⁻³	1.2(1)10 ⁻²		2.5(1)10 ⁻³		5.6(2)10 ⁻⁴
Hg					2.2(1)10 ⁻²		1.3(1)					7.5(4)10 ⁻²
Th					4.1(2)10 ⁻³			5.0(2)10 ⁻²				
U	1.1(1)10 ⁻²				4.0(3)10 ⁻³	0.10(2)		0.30(2)			4.1(2)10 ⁻³	

Таблица 1.5 – Информация об образцах сырой нефти

Образец	Месторождение	Скважина	Глубина скважины, м
8	Дулисмнская	10	
9	Дулисмнская	2	2475-2484
13	Даниловская	5	1854-1868
14	Даниловская	99	1772-1762
23	Мирнинская	736	2150-2161
25	Нижненепская	187	1772-1836
26	Нижненепская	185	845
27	Пеледуйская	277	1759
30	Пеледуйская	750	1744-1758
35	Тасс-Юряхская	14107	1972-1978
59	Среднеботуобинская	25	1480
60	Среднеботуобинская	24	1886-1891
61	Среднеботуобинская	70	1964-1967
62	Среднеботуобинская	85	1931-1937
63	Верхнечонская	53	1460-1495
64	Верхнечонская	55	1643-1640
74	Собинская	35	2632-2640

Результаты данной работы опубликованы в статьях:

Zinovyev V.G., Martynov V.V., Loginov Yu.E. Absolute Neutron Activation Analysis Technique of a Large Crude Oil Sample // World Journal of Nuclear Science and Technology. 2013. № 3. Pp. 136–142.

Зиновьев В.Г., Митропольский И.А., Логинов Ю.Е. Расчетные методы для нейтронно-активационного анализа больших образцов нефти // Атомная энергия. 2014. Т. 116. № 2. С. 89–94.

Зиновьев В.Г., Логинов Ю.Е., Шуляк Г.И. Методика для расчета распределения плотности теплового и эпитеплового нейтронного потоков методом Монте-Карло в большом цилиндрическом образце, используя файлы формата ENDF // Сборник статей 14-й международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике», 4–5 декабря 2012, Санкт-Петербург. С. 146–154.

Зиновьев В.Г., Сушков П.А., Шуляк Г.И.. Инструментальный нейтронно-активационный анализ сырой нефти // Сборник статей XII международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». 8–10 декабря 2011, Санкт-Петербург. Т. 1. С. 271–276.

Зиновьев В.Г., Мартынов В.В., Логинов Ю.Е. Нейтронно-активационный анализ больших образцов сырой нефти // Сборник трудов 9-й международной научно-практической

конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», 22–23 апреля 2010, Санкт-Петербург. С. 228–235.

1.2 Абсолютная методика определения Co, Mn, Ta, Se, Au в образцах донных отложений и почвы по радиоактивности монитора ^{58}Fe

В практике нейтронно-активационного анализа для определения содержания примесей используют эталонные стандартные образцы определяемых элементов. В связи с этим увеличивается количество облучаемых материалов и время, затрачиваемое на регистрацию спектров эталонов анализируемых элементов. Целью данной работы является разработка методики определения содержания примесей Co, Mn, Ta, Se и Au в образцах донных отложений по радиоактивности одного эталона – железа. В качестве объекта исследования, для отработки методики «одного монитора» при определении Co и Mn, использовали многоэлементный стандартный образец донных отложений реки Буффало SRM-2704 (NIST, USA), а для определения содержания Ta, Se и Au использовали стандартный геологический образец красно-желтой почвы NIM-GBW07405 (Китай). Содержание определяемых элементов в стандартных образцах приведено в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Содержание Co, Mn, Ta, Se, Au в стандартах SRM-2704 и NIM-GBW07405

Стандарт	Элемент	Содержание, мкг/г
NIM-GBW07405	Au	0.260±0.007
	Se	1.6±0.2
	Ta	1.8±0.3
SRM-2704	Co	14.0 ±0.6
	Mn	555 ± 19

Существует зависимость между радиоактивностью аналитического радионуклида определяемого элемента – A , интенсивностью аналитического гамма-излучения радиоактивного изотопа определяемого элемента в спектре гамма-излучения образца – $P(E)$ и эффективностью детектора – $\eta(E)$ [35]:

$$A = \frac{S(E_i)}{tv(E_i)\eta(E_i)} = \frac{P(E_i)}{v(E_i)\eta(E_i)}, \quad (1.9)$$

где $S(E_i)$ – площадь аналитического пика полного поглощения определяемого элемента с энергией E_i , зарегистрированного в течение времени t ; $v(E_i)$ – выход γ -излучения с энергией E_i на один распад радиоактивного изотопа определяемого элемента. Такое выражения записывали

для определяемого элемента в образце и для монитора. Тогда радиоактивность изотопа определяемого элемента A_i может быть записана через радиоактивность монитора A_m :

$$A_i = A_m \frac{P_i}{v(E_i)\eta(E_i)} \frac{v_m(E_i)\eta_m(E_i)}{P_m(E_i)} \quad (1.10)$$

С другой стороны, используя основное уравнение активации для радиоактивности изотопа определяемого элемента, можно записать:

$$A_i = \frac{m_i N_a \theta_i}{M_i} (f_{th}\sigma + f_{epi}I) \left(1 - e^{-\frac{\ln(2)t_{irr}}{T_i}}\right) e^{-\frac{\ln(2)t_{cool}}{T_i}}, \quad (1.11)$$

где m_i – количество определяемого элемента в образце; f_{th} и f_{epi} – плотности потоков тепловых и эпитепловых нейтронов; σ и I – сечение активации на тепловых нейтронах и резонансный интеграл активации; t_{irr} и t_{cool} – время облучения и остывания образца; T_i – период полураспада аналитического изотопа определяемого элемента; M – атомный вес определяемого элемента; N_a – число Авогадро. Аналогичное выражение можно записать для монитора:

$$A_m = \frac{m_m N_a \theta_m}{M_m} (f_{th}\sigma_m + f_{epi}I_m) \left(1 - e^{-\frac{\ln(2)t_{irr}}{T_m}}\right) e^{-\frac{\ln(2)t_{cool}}{T_m}} \quad (1.12)$$

Из уравнений (1.9) – (1.12) для массы определяемого элемента в образце можно записать

$$m_i = m_m \frac{P_i}{P_m} \frac{M_i}{M_m} \frac{\theta_m}{\theta_i} \frac{\eta_m}{\eta_i} \frac{(f_{th}\sigma_m + f_{epi}I_m)}{(f_{th}\sigma + f_{epi}I)} \frac{B_m}{B_i} \frac{D_i}{D_m} = m_m \frac{P_i}{P_m} k \frac{(f_{th}\sigma_m + f_{epi}I_m)}{(f_{th}\sigma + f_{epi}I)} \frac{B_m}{B_i} \frac{D_i}{D_m}, \quad (1.13)$$

где $B_m = \left(1 - e^{-\frac{\ln(2)t_{irr}}{T_m}}\right)$ и $D_m = e^{-\frac{\ln(2)t_{cool}}{T_m}}$. Для проверки уравнения (1.6) в качестве исследуемых образцов были использованы стандарты SRM-2704 и NIM-GBW07405. В качестве монитора использовали СО Р16в железного порошка с естественным изотопным составом.

Подготовка и облучение образцов и монитора. Два стандартных образца и монитор были подготовлены для проведения ИНАА в виде порошка весом 30–100 мг. Перед проведением анализа образцы и монитор высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 45 °С и запаивали в ампулы из высокочистого кварцевого стекла.

Образцы и монитор были облучены в тепловой колонне в течение 71.33 часов при плотности потока тепловых нейтронов $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-2}$. Время выдержки образцов после облучения 4 часа.

Аналитические методы и условия измерения. Гамма-излучение от облученных исследуемых образцов и мониторов регистрировали коаксиальным HPGe детектором *p*-типа (Canberra GC2018) в комплекте с многоканальным анализатором DSA1000 (Canberra, США). Относительная эффективность регистрации детектора 20 %, энергетическое разрешение 1.7 кэВ по линии гамма-излучения ^{60}Co с $E_\gamma = 1332.5$ кэВ. Обработку спектров гамма-излучения исследуемых образцов проводили при помощи стандартного пакета программ Genie-2000.

Результаты. Содержание Co и Mn в стандарте SRM-2704 (NIST, USA), и Ta, Se, Au в стандарте NIM-GBW07405 указано в таблице 1.6. Содержание определяемых элементов определяли по аналитическим линиям гамма-излучения изотопов ^{60}Co , ^{56}Mn , ^{73}Ta , ^{75}Se и ^{198}Au , указанным в таблице 1.7. В качестве аналитической линии монитора железа использовали гамма-излучение ^{59}Fe с $E_\gamma = 1099.2$ кэВ (таблица 1.7).

Таблица 1.7 – Аналитические линии гамма-излучения определяемых элементов и монитора

Элемент	р/а изотоп	$T_{1/2}$	E_γ , кэВ	γ -abn, %
Se	^{75}Se	120д	264.6	59.6
Ta	^{73}Ta	115	1121.3	35.3
Mn	^{56}Mn	2.58ч	846.8	98.9
Co	^{60}Co	5.27г	1332.5	100
Au	^{198}Au	2.69д	411.8	95.5
Fe	^{59}Fe	44.5д	1099.2	56.5

Эффективность регистрации HPGe детектора измеряли по радиоактивности образцового источника гамма-излучения ^{152}Eu (350 ± 3 кБк). График зависимости эффективности регистрации детектора от энергии гамма-излучения представлен на рисунке 1.8.

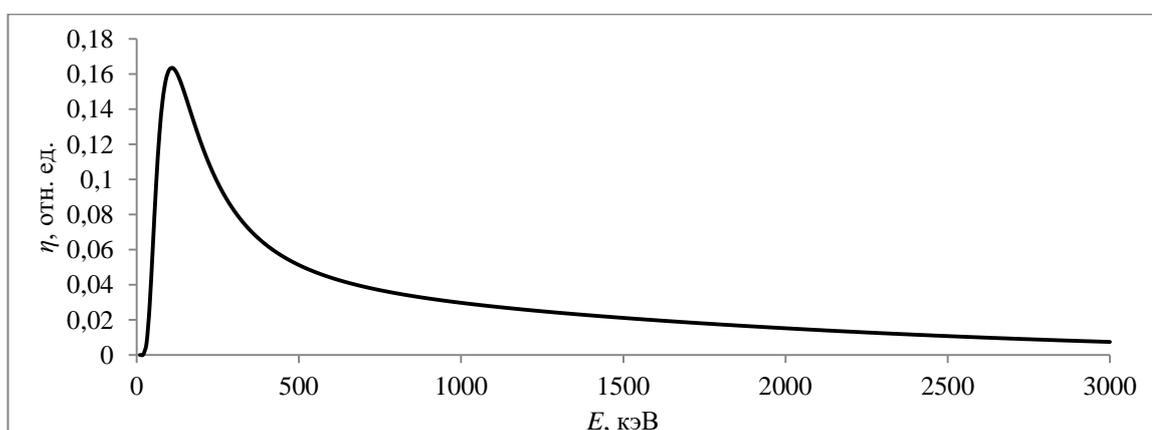


Рисунок 1.8 – Зависимость эффективности регистрации детектора от энергии γ -излучения

Концентрацию определяемых элементов в образцах (% масс) рассчитывали по формуле $C = \frac{m_i \cdot 100}{m_s}$, где m_s – масса образца, взятого для анализа. Результаты расчета содержания определяемых элементов в стандартных образцах представлены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Результаты ИНАА стандартных образцов

Стандарт	Элемент	C, % сертификат	C, % эксперимент
NIM-GBW07405	Se	1.6±0.2	1.8±0.3
NIM-GBW07405	Ta	1.8±0.1	1.9±0.3
NIM-GBW07405	Au	0.260±0.007	0.27±0.01
SRM-2704	Mn	555 ± 19	550 ± 20
SRM-2704	Co	14.0 ±0.6	14.5 ±0.5

Результаты измерения концентрации элементов показывают, что для гамма-излучения с энергией менее 400 кэВ погрешность в измерениях больше 10 %. Этот эффект связан с сильным изменением величины η от энергии аналитического гамма-излучения радиоактивных нуклидов определяемых элементов. Однако даже в случае селена, когда все аналитические линии гамма-излучения в спектре образца имеют энергию менее 400 кэВ, погрешность измерения составляет 16.7 %. Для элементов, имеющих энергию гамма-излучения аналитических радиоактивных нуклидов более 400 кэВ, используется более пологий участок кривой эффективности детектора (рисунок 1.8), и поэтому эти элементы имеют погрешность измерения их концентрации менее 10 %. Предложенный метод до некоторой степени увеличивает экспрессность анализа, дает возможность реализовать машинную обработку результатов, а также уменьшить общую радиоактивность материалов при проведении ИНАА. Следует отметить, что при использовании более точных значений ядерно-физических констант определяемых элементов можно снизить ошибки измерений.

1.3 Выводы к Главе 1

Используя одноуровневый и многоуровневый формализм Брейта – Вигнера, для одиночных разрешенных резонансов рассчитываются зависимости сечения от энергии нейтрона для реакций радиационного захвата, деления, упругого рассеяния и сечения потенциального рассеяния нейтронов с учетом температурной зависимости формы резонансной линии для ядер Н и С. Рассчитываются параметры углового распределения упруго рассеянных нейтронов и нейтронов, не упруго рассеянных с возбуждением дискретных уровней ядер Н и С.

Разработана методика, сочетающая моделирование распределения тепловых и эпитепловых нейтронов в большом образце нефти и спектрометрические измерения

радиоактивности определяемого элемента, для определения его содержания в этом образце. Погрешность измерений 10–15 %.

Разработана методика расчета эффективности регистрации гамма-излучения от большого образца HPGe детектором с учетом вклада эффекта Комптона в эффективность регистрации.

Расчетная методика позволила определить 46 элементов в больших образцах нефти из месторождений Восточной Сибири с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-9}$ – $n \cdot 10^{-10}$ %.

Разработана абсолютная k0-методика НАА геологических образцов. Методика позволила, по радиоактивности монитора железа, определить содержание примесей с погрешностью измерения 3–17 % масс.

ГЛАВА 2. СПЕКТРОМЕТРИЯ НЕЙТРОННОГО И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ В РАЗВИТИИ МЕТОДИК НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

2.1 Расчет температуры нейтронов в канале реактора

Точность абсолютных методов НАА и НРА зависит от точности определения плотности потока эпитепловых и тепловых нейтронов и их отношения Φ_{epi}/Φ_{th} в зоне облучения образца в экспериментальных каналах реактора. Эффективную температуру нейтронов T_{eff} измерили для точного определения отношения Φ_{epi}/Φ_{th} . Несмотря на предположение о максвелловском распределении тепловых нейтронов и $1/E$ зависимости эпитепловых нейтронов в спектре водородного реактора, для более корректного описания тепловой составляющей нейтронного спектра реактора введено понятие температуры нейтронов.

Обычно спектр нейтронов описывают двумя параметрами: температура нейтронов T и спектральный индекс r . Спектральный индекс r был определен по методу двух облученных мониторов [36]. Один из мониторов имеет $1/v$ зависимость сечения от энергии нейтронов, а другой нет. Решение системы двух уравнений (2.1) и (2.2) с двумя неизвестными r и T было использовано для расчета температуры нейтронов [36]:

$$\frac{C}{C^{1/v}} = \frac{K}{K^{1/v}} \cdot \frac{g(T) + rS(T)}{1 + rS^{1/v}(T)} \quad (2.1)$$

и

$$R_{Cd}^{1/v} = \frac{C^{1/v}}{C_{Cd}^{1/v}} = \frac{1 + rS^{1/v}(T)}{r \left[S^{1/v}(T) + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{kT}{E_{Cd}}} \right]}, \quad (2.2)$$

где

$$g(T) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \frac{1}{\sigma(E_0)} \int_0^{\infty} \sigma_a(E) \frac{E}{kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{dE}{kT}, \quad (2.3)$$

$E_{Cd} = 0.55$ эВ – энергия отсечки для Cd толщиной 0.5 мм; k – постоянная Больцмана; K – коэффициент, определяется произведением сечения активации и плотности нейтронного потока; R – кадмиевое отношение; C – активация монитора. Верхний индекс « $1/v$ » соответствует монитору, сечение которого следует закону $1/v$ (в отсутствие индекса не $1/v$

монитор); нижний индекс «Cd» соответствует монитору, облученному эпитепловыми нейтронами; S – приведенный избыточный резонансный интеграл

$$S = \frac{1}{\sigma_a(E_0)} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \int_0^{\infty} \left[\sigma_a(E) - g(T) \sigma_a(E_0) \sqrt{\frac{E_0}{E}} \right] \frac{\Delta(E/kT)}{E} dE, \quad (2.4)$$

$\sigma_a(E)$ – сечения активации; $E_0=0.0253$ эВ – энергия теплового нейтрона; $T_0 = 293.56$ К. Мониторы – Lu естественного изотопного состава ^{175}Lu (97.4 %) и ^{176}Lu (2.6 %). Изотоп ^{175}Lu – $1/v$ монитор, а ^{176}Lu как монитор, не подчиняющийся закону $1/v$ (энергия первого резонанса 0.14 эВ). Функция переходной области была рассчитана по формуле (2.5) [37], [38]:

$$\Delta(E/kT) = 1 / \left(1 - \frac{0.26}{1 + \left(\frac{E}{16.4kT} \right)^5} + \left(\frac{4.75kT}{E} \right)^7 \right) \quad (2.5)$$

Расчет эффективной температуры нейтронов выполнен в программе Maple 9. Для расчета функций $g(T)$ и $S(T)$ функция $\sigma_a(E)$ была представлена в виде суммы Брейт – Вигнеровских резонансов (2.6) и $1/v$ компоненты $\sigma_{175\text{Lu}}^{1/v} = \sigma_0 \sqrt{E_0/E}$:

$$\sigma_a^i(E) = \sigma_{a0}^i \frac{\Gamma_\gamma^i}{\Gamma^i} \sqrt{\frac{E_r^i}{E}} \frac{1}{1 + (y^i)^2}, \quad (2.6)$$

где для i -го резонанса: Γ_γ^i , Γ_n^i и Γ^i – радиационная, нейтронная и полная ширины резонанса; $y^i = \frac{2(E-E_r^i)}{\Gamma^i}$; $\sigma_{a0}^i = \frac{\lambda^2}{\pi} \cdot \frac{g\Gamma_n^i}{\Gamma^i}$ – сечение в максимуме резонанса; g – статистический фактор; E_r^i – энергия в максимуме резонанса. Рассчитанные зависимости $\sigma_a^i(E)$ для $^{175,176}\text{Lu}$ даны на рисунках 2.1 и 2.2.

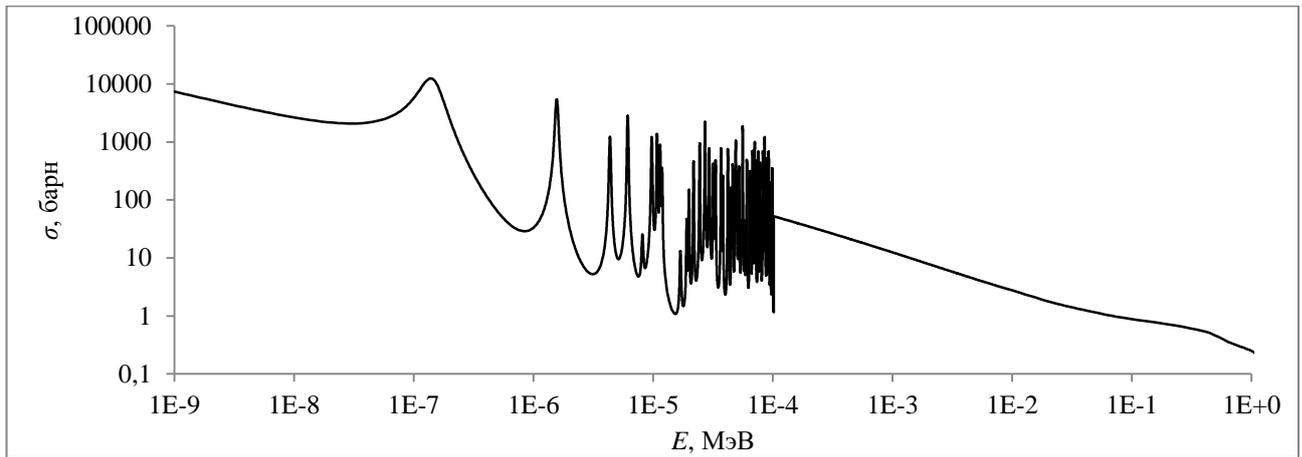


Рисунок 2.1 – Зависимость сечения реакции $^{176}\text{Lu}(n,\gamma)^{177}\text{Lu}$ от энергии нейтрона

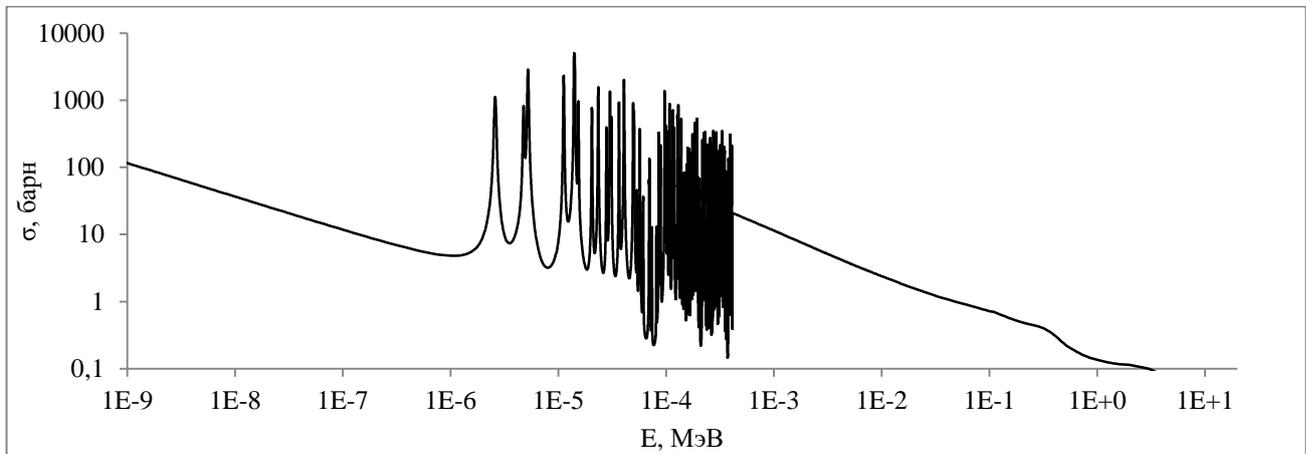


Рисунок 2.2 – Зависимость сечения реакции $^{175}\text{Lu}(n,\gamma)^{176}\text{Lu}$ от энергии нейтрона

Для ^{176}Lu и ^{175}Lu коэффициенты Весткотта рассчитаны в виде суммы $g = \sum_{i=1}^n g_i$, где g_i – коэффициент Весткотта, рассчитанный по i -му резонансу с пределами интегрирования от 0.0253эВ до бесконечности. Приведенный избыточный резонансный интеграл рассчитан как сумма $S = \sum_{i=1}^n S_i + S^{1/v}$, где S_i избыточный резонансный интеграл i -го резонанса и $S^{1/v}$ связан с $1/v$ компонентой сечения соответственно. При расчете S_i – интегрирование проводили в пределах от $E_{ri} - \Gamma^i$ до $E_{ri} + \Gamma^i$. При расчете $S^{1/v}$ интегрировали в пределах от 0.0253 эВ до бесконечности. При этом сечение ^{175}Lu рассчитывалось по 115, а ^{176}Lu по 59 резонансам [30]. Графики коэффициентов $g(T)$ и $S(T)$ как функции температуры для изотопов лутеция, рассчитанные с учетом представления (2.6), приведены на рисунках 2.3–2.5.

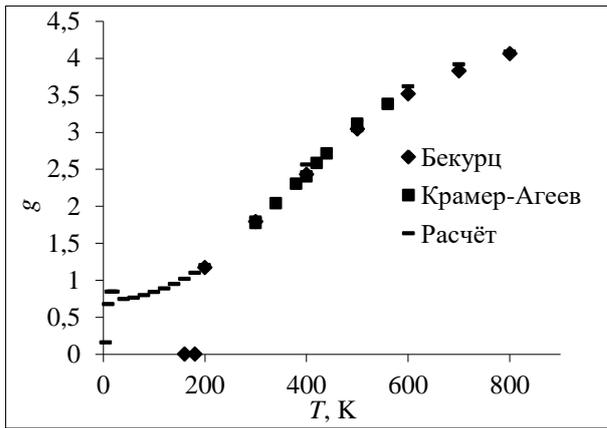


Рисунок 2.3 – Зависимость g от T для ^{176}Lu

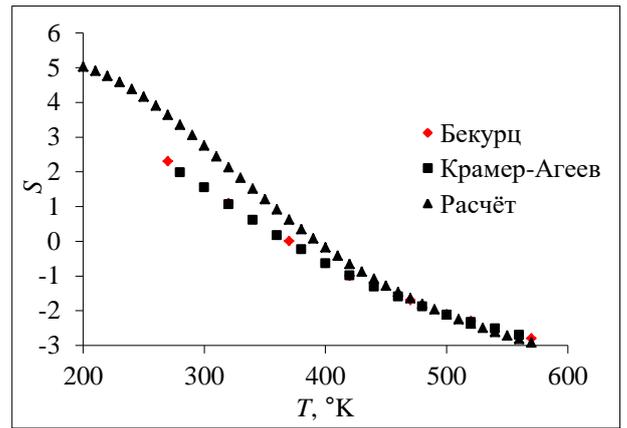


Рисунок. 2.4 – Зависимость S от T для ^{176}Lu

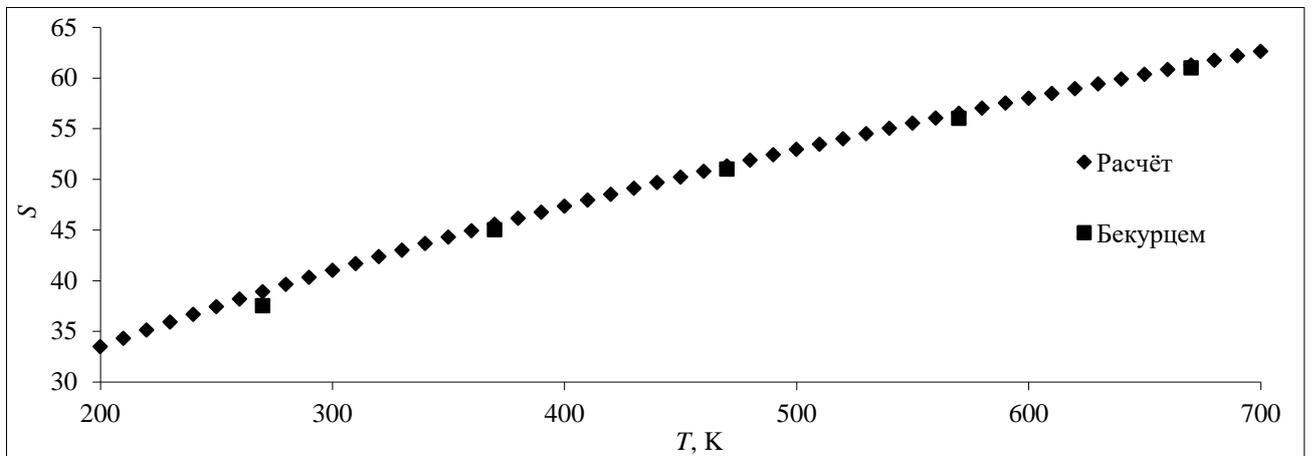


Рисунок 2.5 – Зависимость S от T для ^{175}Lu

Для вычисления температуры нейтронов формулы (2.2) и (2.3) были преобразованы относительно спектрального индекса r :

$$r = \frac{g(T) K' - \frac{A_{0u}}{A_{0u}^{1/v}}}{\frac{A_{0u} S^{1/v}(T)}{A_{0u}^{1/v}} - S(T) K'} \quad (2.7)$$

$$r = \frac{1}{R_{Cd}^{1/v} \left(S^{1/v}(T) + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{kT}{E_{Cd}}} \right) - S^{1/v}(T)}, \quad (2.8)$$

где A_{0u} и $A_{0u}^{1/v}$ – удельная радиоактивность ^{176}Lu и ^{175}Lu к концу облучения монитора; $K' = K/K^{1/v} = \frac{N_{176Lu}\sigma_0^{176Lu}}{N_{175Lu}\sigma_0^{175Lu}}$; N_{176Lu} и N_{175Lu} – число атомов в мониторе, не подчиняющихся и следующих закону $1/v$. Температуру нейтронов определяли из условия $f(T)=0$, где:

$$f(T) = \frac{1}{R_{Cd}^{1/\nu} \left(S^{1/\nu}(T) + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{kT}{E_{Cd}}} \right) - S^{1/\nu}(T)} - \frac{g(T)K - \frac{A_{0u}}{A_{0u}^{1/\nu}}}{\frac{A_{0u} S^{1/\nu}(T)}{A_{0u}^{1/\nu}} - S(T)K} \quad (2.9)$$

Для определения температуры нейтронов два монитора Lu_2O_3 , один из которых был в кадмиевой оболочке, облучили в экспериментальном канале В4 реактора ВВР-М. Мощность реактора 16 МВт, время облучения 15 минут, вес мониторов 5–10 мг. Спектры γ -излучения радиоактивных мониторов регистрировали спустя сутки после облучения. Спектры регистрировали спектрометром гамма-излучения фирмы Canberra? состоящим из HPGe детектора GC2018 (эффективность регистрации в пике полного поглощения ^{60}Co по линии 1332.5 кэВ 0.020 % и ПШПВ 1.7 кэВ) и многоканального анализатора Lynx на 16 000 каналов.

Используя экспериментальные значения радиоактивностей $^{176\text{m}}\text{Lu}$, ^{177}Lu , ^{175}Lu , кадмиевое отношение по ^{175}Lu , а также рассчитанные значения функций $S(T)$ и $g(T)$, был построен график функции $f(T)$ (рисунок 2.6). Температуру нейтронов 326 ± 0.5 К определяли графически как точку пересечения графика функции $f(T)$ и оси абсцисс.

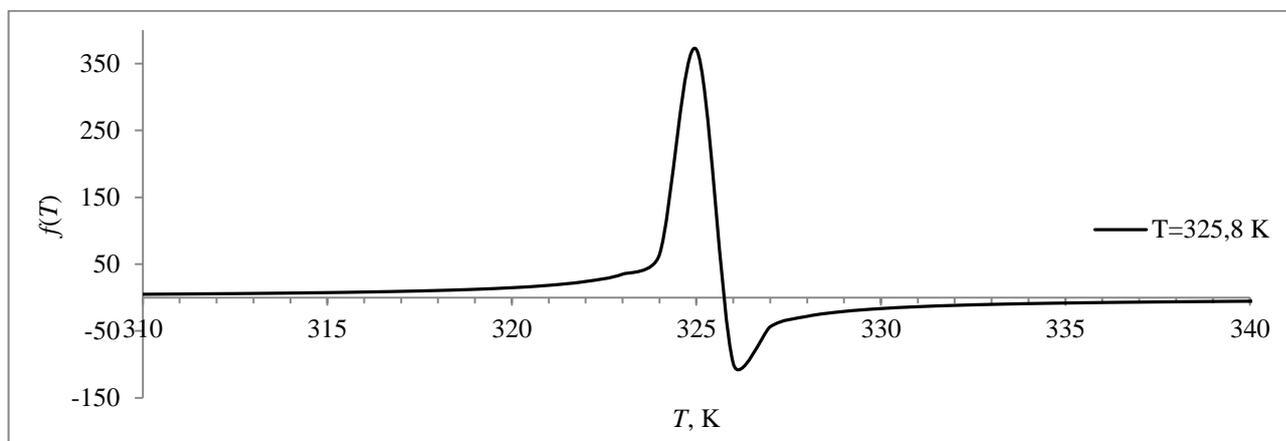


Рисунок 2.6 – Изменение значений функции f от температуры нейтронов T

Таким образом, появилась возможность оценить жесткость тепловой составляющей нейтронного спектра с учетом температуры нейтронов. Формула Ковейю [36]

$$T_{eff} = T \left[1 + 0.91A \frac{\Sigma_a(kT)}{\Sigma_s} \right] \quad (2.10)$$

позволяет рассчитать отклонение температуры замедлителя (воды, в которой проводим облучение образцов) от эффективной температуры нейтронов T_{eff} . Температура нейтронов

оказалась на 3.8 К больше температуры замедлителя, что приводит к увеличению жесткости тепловой составляющей нейтронного спектра и уменьшению на 1.29 % интегральной плотности потока тепловых нейтронов. На рисунке 2.7 приведены зависимости дифференциальной плотности потока тепловых нейтронов (нормированный на полную плотность нейтронов Φ_{th}) от энергии нейтронов, в поглощающей среде описываемые уравнением

$$\varphi(E) = \Phi_{th} \left(\frac{E}{(kT_{\text{эфф}})^2} \exp\left(-\frac{E}{kT_{\text{эфф}}}\right) + \lambda \frac{\Delta(E/kT_{\text{эфф}})}{E} \right) \quad (2.11)$$

без и с учетом эффективной температуры нейтронов, где $\Phi_{th} = 9.5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$ – интегральная плотность потока тепловых нейтронов с энергией менее 0.5 эВ, рассчитанная по активностям кобальтового и золотого мониторов, $\lambda = \frac{\sqrt{\pi} \Sigma_a(kT_{\text{эфф}})}{2 \xi \Sigma_s} \cdot \frac{1}{1 - \Sigma_a(kT_{\text{эфф}})/\xi \Sigma_s}$, Σ_a и Σ_s – макроскопические сечения поглощения и рассеяния соответственно, ξ – среднелогарифмическая потеря энергии ($\xi \Sigma_s = 1.35 \text{ см}^{-1}$ [36]). Помимо прочего используя формулу $T_{eff} - T = \frac{\Phi_{epi}}{\Phi_{th}} \Theta$ где $\Theta = 1.65T$ [36], было рассчитано отношение $\Phi_{epi}/\Phi_{th} = 0.067$, что на 1.7 % больше, чем в расчетах без учета температуры нейтронов.

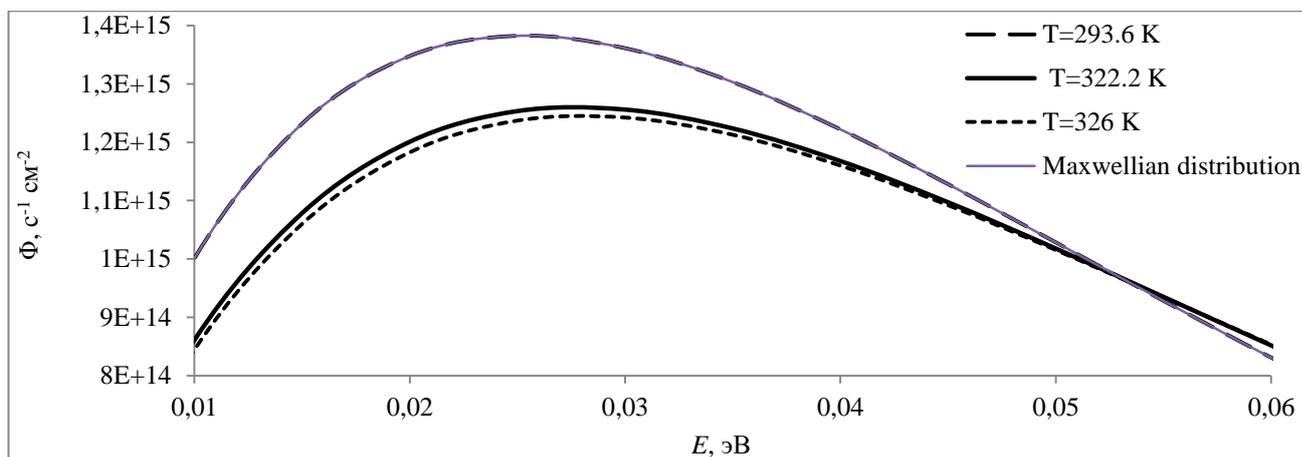


Рисунок 2.7 – Изменение формы спектра тепловых нейтронов без учета ($T = 326 \text{ K}$) и при учете ($T = 322.2 \text{ K}$) эффективной температуры

Методика расчета температуры нейтронов и методика измерения опубликованы в статье: Зиновьев В.Г.. Расчет температуры нейтронов в канале реактора ВВР-М на базе программного пакета Maple // Известия РАН. Серия физическая. 2009. Т. 73. № 4. С. 544–546.

2.2 Измерение плотности потока нейтронов в каналах реактора

Основным критерием точности k_0 -метода, абсолютного и относительного методов нейтронно-активационного анализа и воспроизводимости их результатов является точное определение плотности потока нейтронов, его распределение по энергиям и по объему контейнера для облучения образцов. В настоящее время существуют различные прикладные программы для расчета плотности потока нейтронов. Например, программы Neha, IRT-2D, MCNP4C. Программа MCNP4C, используя метод Монте-Карло, дает возможность рассчитать плотности потока нейтронов в трехмерной геометрии. Однако расчет потока в заданной локальной точке облучения образца весом 1–5 мг и определение вызванного им возмущения потока нейтронов в весьма ограниченной области пространства с помощью MCNP4C требует точных данных по всем параметрам реактора на момент проведения экспериментальных работ. Поэтому в некоторых случаях проще использовать активационные мониторы.

Спектры γ -излучения радиоактивных мониторов регистрировали спектрометром фирмы Canberra, состоящим из HPGe детектора GC2018 (эффективность регистрации в пике полного поглощения ^{60}Co по линии 1332.5 кэВ 0.020 % и ПШПВ 1.7 кэВ) и многоканального анализатора Lync. Также использовались: весы аналитические с погрешностью измерения не более 0.05 мг, микрометр, набор образцовых источников гамма-излучения ОСГИ-3.

В качестве мониторов были использованы Fe, Ni, Ti, In, W, Au, Co, стандарт МАГАТЭ № 433. Использованные мониторы были взяты в виде прокатанных фольг толщиной 0.01–0.1 мм, проволоки диаметром 0.1 мм, трубки диаметром 2 мм или таблеток из прессованного порошка. Вес мониторов, в зависимости от материала монитора, выбирали от 5 до 100 мг.

Измерение плотности потока быстрых нейтронов и их распределение по энергии определяли по активационным мониторам, которые имеют пороговый характер зависимости сечения активации от энергии нейтрона. Для облучения мониторы взвешивали и заворачивали в алюминиевую фольгу. Для уменьшения активности мониторов за счет конкурирующих ядерных реакций облучение проводили в кадмиевой оболочке. Время облучения изменялось от 10 мин до 10 ч, время выдержки после облучения – от 1 до 10 суток.

Интегральный поток быстрых нейтронов с энергией больше эффективного порогового значения $E > E_{eff}$ рассчитывался по формуле

$$f(E > E_{eff}) = \frac{AM}{\sigma_{eff} m p N_a \left(1 - \exp\left(-\frac{0.693 t_1}{T_{1/2}}\right) \right) \exp\left(-\frac{0.693 t_2}{T_{1/2}}\right)}, \quad (2.12)$$

где A – активность аналитического радионуклида на момент регистрации спектра гамма-излучения монитора, Бк; σ_{eff} – эффективное сечение монитора; m – масса монитора, г;

p – распространенность аналитического изотопа в мониторе, доли; N_a – число Авогадро, $6.022 \cdot 10^{23}$; M – атомный вес, а.е.м.; t_1 и t_2 – время облучения и остывания образца; $T_{1/2}$ – период полураспада аналитического радионуклида.

Эффективные сечения σ_{eff} реакций $^{115}\text{In}(n, n)^{115\text{m}}\text{In}$, $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$, $^{54}\text{Fe}(n, p)^{54}\text{Mn}$, $^{47}\text{Ti}(n, p)^{47}\text{Sc}$, $^{46}\text{Ti}(n, p)^{46}\text{Sc}$, $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$, $^{93}\text{Nb}(n, 2n)^{92\text{m}}\text{Nb}$, $^{89}\text{Y}(n, 2n)^{88}\text{Y}$, $^{58}\text{Ni}(n, 2n)^{57}\text{Ni}$ рассчитывались по стандартизованным данным из файлов формата ENDF/B-VII.0. Зависимости $\sigma_{act}(E)$ для рассматриваемых мониторов получали с помощью линейной аппроксимации табулированных данных из файла ENDF/B-VII.0. Эффективное сечение и эффективную пороговую энергию E_{eff} монитора рассчитывали из условий [36]:

$$\sigma_{eff} = \frac{\int_0^{\infty} \sigma_{act}(E) \phi(E) dE}{\int_{E_{eff}}^{\infty} \phi(E) dE}, \quad (2.13)$$

$$\int_0^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE = \sigma_0 \int_{E_{eff}}^{\infty} \phi(E) dE, \quad (2.14)$$

где величина σ_0 – максимальное значение сечения монитора в рассматриваемом интервале энергий нейтронов (от 0.5 МэВ до 14.5 МэВ), $\phi(E)$ – спектр нейтронов деления урана $\phi(E) = e^{-E} \sinh(\sqrt{2E})$ для интервала энергий $E > 0.5$ МэВ.

Зависимости сечения взаимодействия нейтрона от его энергии для мониторов потока быстрых нейтронов, построенные по данным базы ENDF/B-VII.0, приведены на рисунке 2.8. Значения E_{eff} и σ_{eff} , рассчитанные по формулам (2.13) и (2.14), приведены в таблице 2.1.

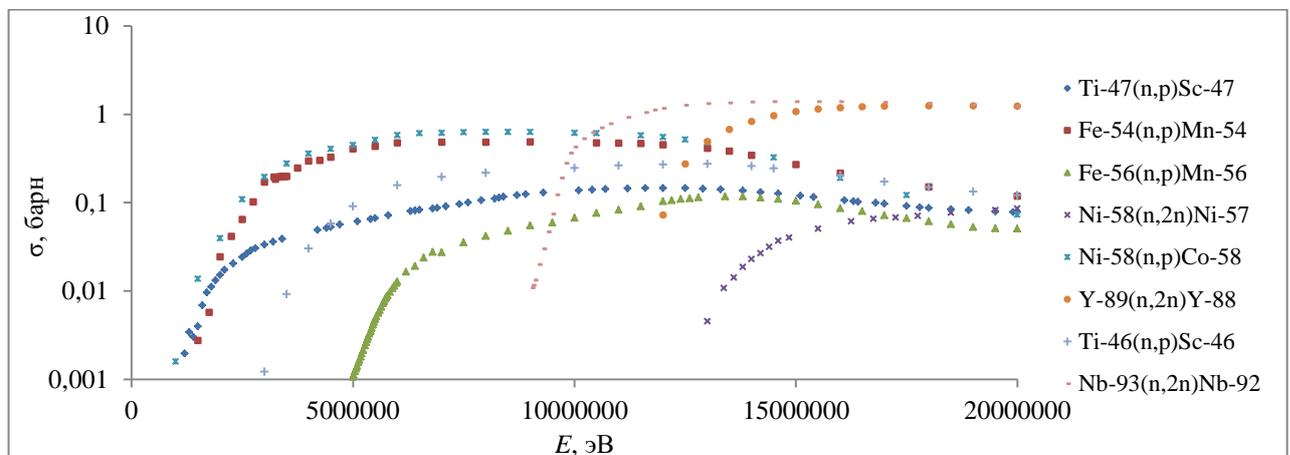


Рисунок 2.8 – Зависимость сечения ядерных реакций от энергии нейтрона для мониторов потока

Таблица 2.1 – Ядерно-физические параметры пороговых мониторов [36], [39]

Реакция	E_{eff} , МэВ	σ_{eff} , мбарн	E_{γ} , кэВ	ν , %	$T_{1/2}$,
$^{115}\text{In}(n, n)^{115m}\text{In}$	1.2	288	336.3	48	4.48 ч
$^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$	2.5	375	810.8	99	71.3 д
$^{58}\text{Ni}(n, 2n)^{57}\text{Ni}$	13.7	38	1377.7	86	1.52 д
$^{54}\text{Fe}(n, p)^{54}\text{Mn}$	3.0	385	834.8	100	312.6 д
$^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$	6.4	56,6	864.8	99	2.58 ч
$^{47}\text{Ti}(n, p)^{47}\text{Sc}$	3.87	146	159.4	73	3.44 д
$^{46}\text{Ti}(n, p)^{46}\text{Sc}$	4.66	153	889.2	100	83.89 д
$^{93}\text{Nb}(n, 2n)^{92m}\text{Nb}$	10.4	427	934.5	99.1	10.2 д
$^{89}\text{Y}(n, 2n)^{88}\text{Y}$	12.7	957	1836.1	99.3	107 д

Дифференциальный спектр быстрых нейтронов рассчитывали по формуле $\varphi_i(E) = \frac{df_i}{dE_{n,i}}$,

где f_i и $E_{n,i}$ – поток и пороговая энергия i -го монитора.

Плотность потока эпитепловых нейтронов и его распределение по энергиям проводили с помощью мониторов, имеющих резонансный характер зависимости их сечения от энергии, при этом основная часть активации монитора связана с процессом захвата в одном, основном резонансе. Тогда плотность потока эпитепловых нейтронов при энергии основного резонанса, для которого $\frac{I_{\infty}^i}{I_{eff}^i} > 0.9$, проводили по формуле $f_{epi}(E_{r,i}) = \frac{C}{Nd\lambda_{r,i}I_{eff}^{r,i}}$, где $I_{eff,act} =$

$2\sigma_{act}^{1/V}(E_c) + \sum_i \frac{\lambda_i I_{\infty,i}}{\sqrt{1+2Nd\sigma_{i,0}}}$ – эффективный резонансный интеграл активации, $I_{act} = 2\sigma_{act}^{1/V}(E_c) +$

$\sum_i \lambda_i I_{\infty,i}$ – резонансный интеграл активации. Сечение $\sigma_{act}^{1/V}(E_c)$ соответствует $1/v$ составляющей сечения активации в нижней граничной энергии E_c резонансного интеграла. Величина $I_{\infty,i} =$

$\frac{\pi}{2} \sigma_{i,0} \frac{\Gamma_i}{E_{r,i}}$ – резонансный интеграл при бесконечном разбавлении для i -го резонанса. $E_{r,i}$ –

энергия в максимуме i -го резонанса, Γ_i – полная ширина i -го резонанса, $\sigma_{i,0} = 4\pi \left(\frac{\lambda_{r,i}}{2\pi}\right)^2 g \frac{\Gamma_{n,i}}{\Gamma_i}$ –

сечение активации в максимуме i -го резонанса, $g = \frac{2J+1}{4I+2}$ – статистический весовой множитель,

$\lambda_{r,i}$ – длина волны де Бройля для i -го резонанса. $\Gamma_{n,i}$ – нейтронная ширина i -го резонанса,

$\lambda_i = \frac{w_i}{\sum_i w_i}$ – доля активации за счет i -го резонанса, приводящая к рассматриваемой активности,

$w_i = \left(\frac{\Gamma_{\gamma} (2J+1)\Gamma_n}{E_r^2 (2I+1)\Gamma}\right)_i$ – вес i -го резонанса [40], Γ_{γ} – гамма-ширина i -го резонанса, J – спин i -го

резонанса, I – спин ядра мишени, N – количество атомов в 1 см^3 .

Чтобы разделить активацию тепловыми (0–0.1 эВ) и эпитепловыми нейтронами (0.1 эВ – 0.5 МэВ) и тем самым увеличить точность определения плотности потока эпитепловых нейтронов, мониторы облучали при полном экранировании монитора кадмием толщиной 0.5

мм. Для этого был рассчитан коэффициент кадмиевой экранировки F_{Cd} , учитывающий поглощение кадмием нейтронов с энергией в диапазоне от 0.1 до 0.55 эВ (Cd толщиной 0.5 мм):

$$F_{Cd} = 1 + \frac{\int_{E_{ET}}^{E_{Cd}} \sigma_{1/v} \frac{dE}{E} + \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i \int_{E_{ET}}^{E_{Cd}} \sigma(E)_{\gamma i} \frac{dE}{E}}{\sqrt{1 + 2Nd\sigma_{0i}}}}{\int_{E_{Cd}}^{2MeV} \sigma_{1/v} \frac{dE}{E} + \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i \int_{E_{Cd}}^{2MeV} \sigma(E)_{\gamma i} \frac{dE}{E}}{\sqrt{1 + 2Nd\sigma_{0i}}}}, \quad (2.15)$$

где $E_{Cd} = 0.55$ эВ – энергия кадмиевой отсечки (зависит от толщины кадмия), E_{ET} – граница тепловых нейтронов, $\sigma_{1/v} - 1/v$ составляющая сечения радиационного захвата нейтрона ядром, $\sigma(E)_{\gamma i}$ – функция, описывающая зависимость сечения радиационного захвата ядром в i -ом резонансе, который описывается приближением Брейта – Вигнера. Сечение радиационного захвата $\sigma(E)$ было описано уравнением

$$\sigma_{\gamma} = \sum_l \sum_r \sigma_{nr} \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r} \Psi(\theta, x), \quad (2.16)$$

где $\sigma_{nr} = \frac{4\pi}{k^2} g_j \frac{\Gamma_{nr}}{\Gamma_r}$ – сечение в максимуме резонанса; $\Gamma_r, \Gamma_{\gamma r}, \Gamma_{nr}$ – полная, радиационная и нейтронная ширина резонанса; l – орбитальный момент; J и I – спин резонанса и ядра мишени; g_j – статистический весовой множитель; E и $k = 2.196771 \cdot 10^{-3} \frac{A}{A+1} \sqrt{E}$ – энергия и волновое число падающего нейтрона; A – отношение атомного веса к массе нейтрона для рассматриваемого изотопа.

Функция $\Psi = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \theta \operatorname{Re} W\left(\frac{\theta x}{2}, \frac{\theta}{2}\right)$ определяет температурную зависимость формы резонансного пика, в которой $\theta = \frac{\Gamma_r}{\sqrt{4kTE/A}}$, а множитель x задается

равенством $x = \frac{2(E - E_r')}{\Gamma_r}$; T – абсолютная температура; k – постоянная Больцмана; E_r' –

приведенная резонансная энергия. $W(x, y) = e^{-z^2} \operatorname{erfc}(-iz) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{z-t} dt$.

Для расчета потока эпитепловых нейтронов в качестве мониторов использовали ^{197}Au , ^{115}In , ^{186}W , ^{139}La , ^{55}Mn и ^{23}Na . Графики зависимости сечения радиационного захвата от энергии нейтрона ядрами ^{197}Au , ^{115}In , ^{186}W , ^{139}La , ^{55}Mn и ^{23}Na в области основного резонанса,

рассчитанные по уравнению (2.16), представлены на рисунках 2.9–2.114. Данные резонансов взяты из файлов формата ENDF/B-VII.0, секция MT151.

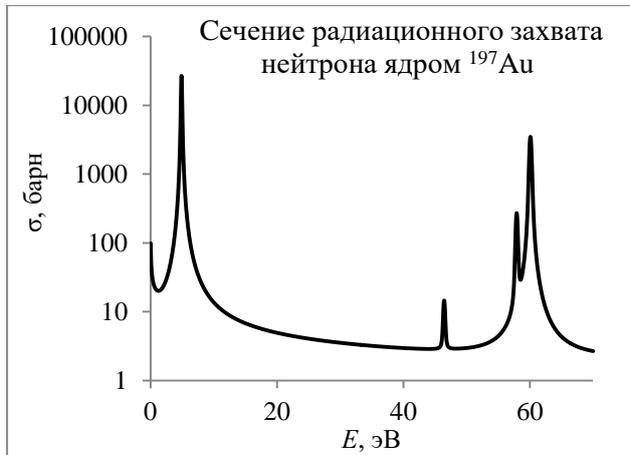


Рисунок 2.9 – $\sigma(E)$; первые 4 резонанса

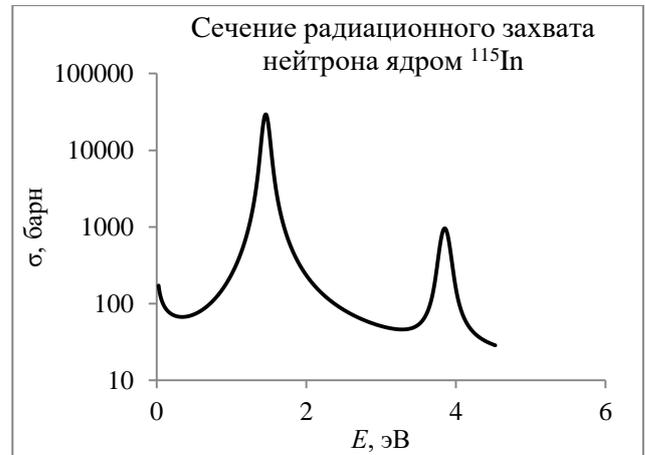


Рисунок 2.10 – $\sigma(E)$; первые 2 резонанса

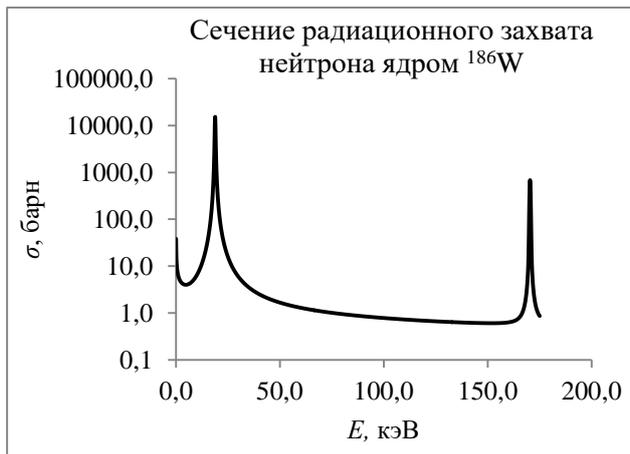


Рисунок 2.11 – $\sigma(E)$; первые 2 резонанса

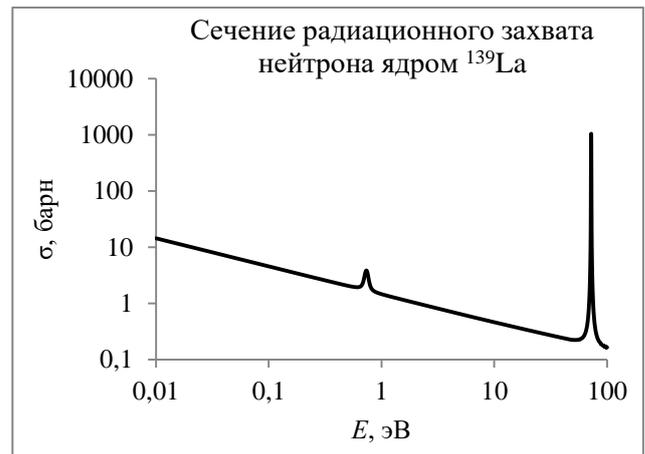


Рисунок 2.12 – $\sigma(E)$; первые 2 резонанса

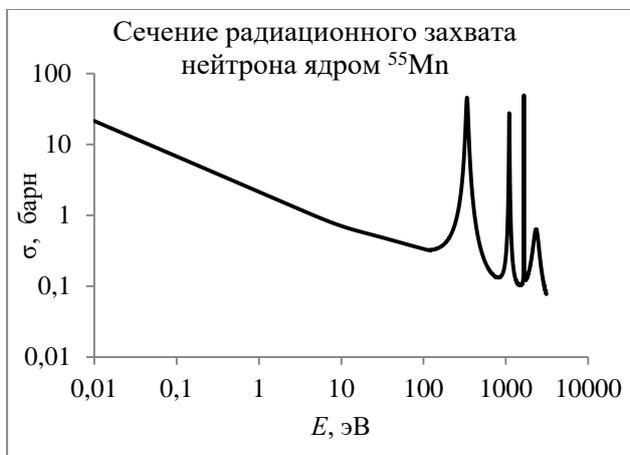


Рисунок 2.13 – $\sigma(E)$; первые 4 резонанса

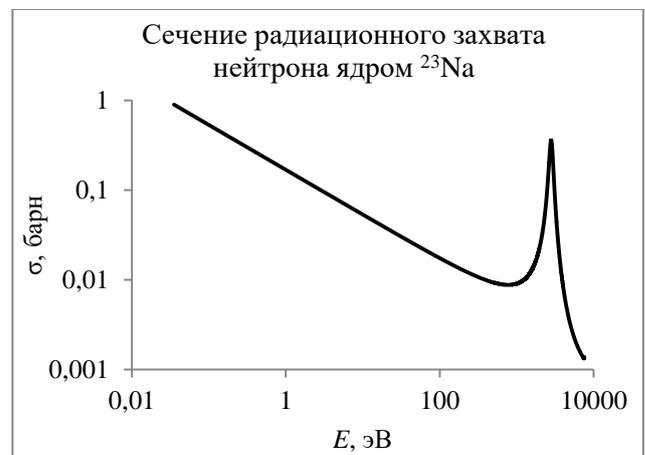


Рисунок 2.14 – $\sigma(E)$; первый резонанс

На рисунке 2.15 приведены зависимости коэффициента F_{Cd} от толщины фольги для мониторов из In, Au, La и Mn при толщине кадмиевого экрана 1 мм.

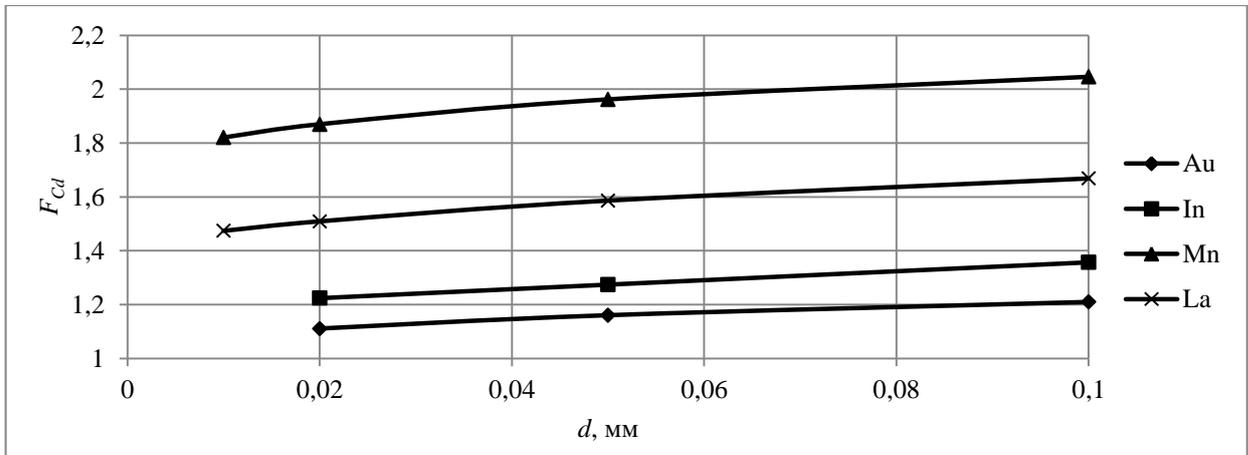


Рисунок 2.15 – Зависимости F_{Cd} от толщины фольги для кадмия толщиной 1 мм

Для учета эффекта экранирования нейтронного потока материалом образца были рассчитаны коэффициенты эпитепловой экранировки G_{epi} [36] для применявшихся мониторов:

$$G_{epi} = I_{effect} / I_{act}, \quad (2.17)$$

где $I_{act} = 2\sigma_{act}^{1/v}(E_c) + \sum_i \lambda_i I_{\infty}^i$ – резонансный интеграл активации, а I_{effect} – эффективный резонансный интеграл активации. Для расчета коэффициента G_{epi} все резонансные данные были взяты из файлов ENDF/B-VII.0. На рисунке 2.16 представлены зависимости коэффициентов эпитепловой экранировки G_{epi} от толщины фольги, рассчитанные по формуле (2.17).

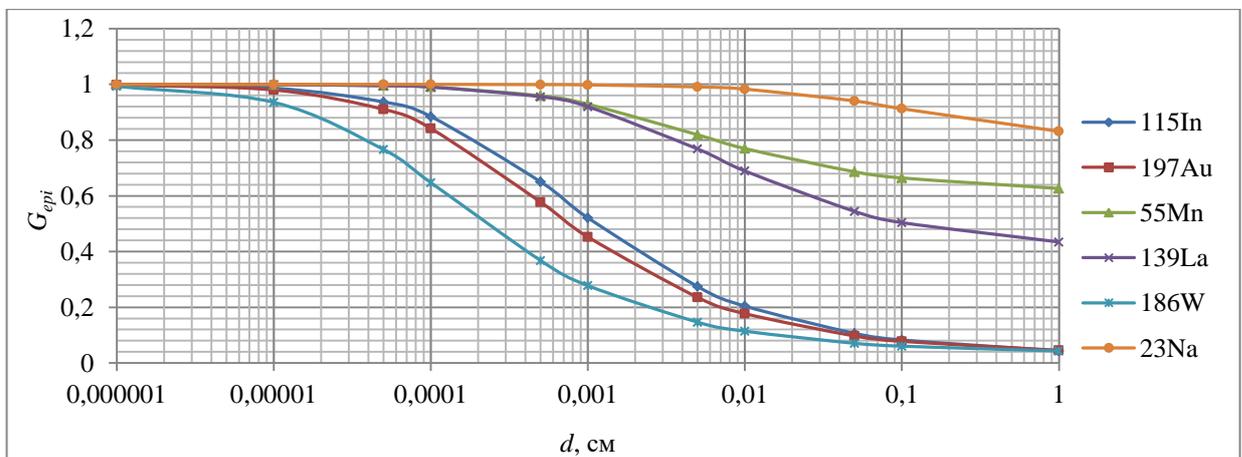


Рисунок 2.16 – Зависимость коэффициента G_{epi} от толщины монитора

Ядерно-физические параметры мониторов потока эпитепловых нейтронов, позволяющие оценить его распределение по энергиям, в диапазоне от 1.457 до 2810 эВ приведены в таблице 2.2. E_r , Γ_n , Γ_γ извлечены из файлов ENDF/B-VII.0; $\sigma_{0,1}$ – сечение в максимуме основного резонанса, I_I – резонансный интеграл по основному резонансу, λ_I – доля активации монитора за счет основного резонанса, приводящая к рассматриваемой активности монитора.

Таблица 2.2 – Ядерно-физические параметры мониторов [30] [39] [41]

Реакция	E_r , эВ	g	Γ_n , эВ	Γ_γ , эВ	$\sigma_{0,1}$, барн	I_I , барн	λ_I
$^{115}\text{In}(n,\gamma)^{116\text{m}}\text{In}$	1.457	0.55	$2.982 \cdot 10^{-3}$	0.072	30597	3033.9	0.966
$^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{128}\text{Au}$	4.89	0.625	0.0152	0.124	27318.8	1447.4	0.965
$^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$	18.81	1	0.28	0.049	14009	482	0.972
$^{139}\text{La}(n,\gamma)^{140}\text{La}$	72.3	0.4375	0.03463	0.0526	1047.78	7.1	0.949
$^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$	337.3	0.4167	21.99	0.31	45.701	4.58	0.828
$^{24}\text{Na}(n,\gamma)^{25}\text{Na}$	2810	0.375	376	0.353	0.3557	0.068	0.955

Определение плотности потока тепловых нейтронов проводили, используя соотношение $A_{th} = A - A_{Cd} F_{Cd}$, в котором A_{th} – активность монитора, обусловленная тепловыми нейтронами, A – активность монитора, облученного общим потоком нейтронов, A_{Cd} – активность монитора, облученного в кадмиевом экране. Плотность потока тепловых нейтронов рассчитывали по формуле [36]:

$$f_{th} = \frac{A}{N_0 \sigma_{th}} \left(1 - \frac{F_{Cd}}{R_{Cd}} \right) \frac{1}{\left(1 - \exp\left(-\frac{0,693 t_1}{T_{1/2}} \right) \right) \exp\left(-\frac{0,693 t_2}{T_{1/2}} \right)}, \quad (2.18)$$

где A – активность монитора на момент регистрации спектра, σ_{th} – сечение активации тепловыми нейтронами, R_{Cd} – кадмиевое отношение, N_0 – число атомов в мониторе, $T_{1/2}$ – период полураспада, t_1 и t_2 – время облучения и остывания образца. Распределение плотности потока нейтронов по энергиям, в мокром канале В4 реактора ВВР-М, который использовали для облучения исследуемых образцов, представлено в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Распределение плотности потока нейтронов по энергиям в канале В4 реактора ВВР-М, измеренное с помощью активационных мониторов

Реакция	Энергия нейтронов	$f, \text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$	Тип нейтронов
$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$	0.0253 эВ	$(8.71 \pm 0.75) \cdot 10^{13}$	тепловые
$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$	0.0253 эВ	$(7.69 \pm 0.52) \cdot 10^{13}$	тепловые
$^{115}\text{In}(n,\gamma)^{116\text{m}}\text{In}$	1.457 эВ	$(1.63 \pm 0.12) \cdot 10^{13}$	резонансные
$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$	130 эВ	$(2.65 \pm 0.17) \cdot 10^{12}$	резонансные
$^{115}\text{In}(n,n)^{115\text{m}}\text{In}$	1.2–14.5 МэВ	$(5.91 \pm 0.45) \cdot 10^{11}$	быстрые
$^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$	2.5–14.5 МэВ	$(1.45 \pm 0.12) \cdot 10^{11}$	быстрые
$^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$	3–14.5 МэВ	$(1.21 \pm 0.06) \cdot 10^{11}$	быстрые
$^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$	6.4–14.5 МэВ	$(1.23 \pm 0.08) \cdot 10^{10}$	быстрые
$^{93}\text{Nb}(n,2n)^{92\text{m}}\text{Nb}$	10.4–14.5 МэВ	$(1.10 \pm 0.08) \cdot 10^8$	быстрые

На рисунках 2.17 и 2.18 приведены графики распределения удельной активности кобальтового монитора и плотности потока тепловых нейтронов в горизонтальном сечении 10-го канала реактора ВВР-М, рассчитанные по активации кобальтового и золотого мониторов.

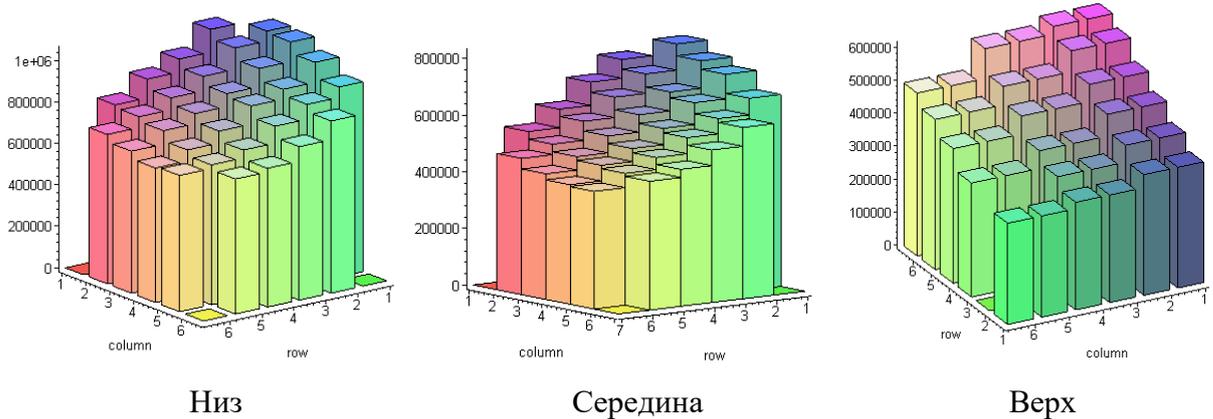


Рисунок. 2.17 – Распределение удельной активности кобальтового монитора по горизонтальному сечению канала В10 реактора ВВР-М

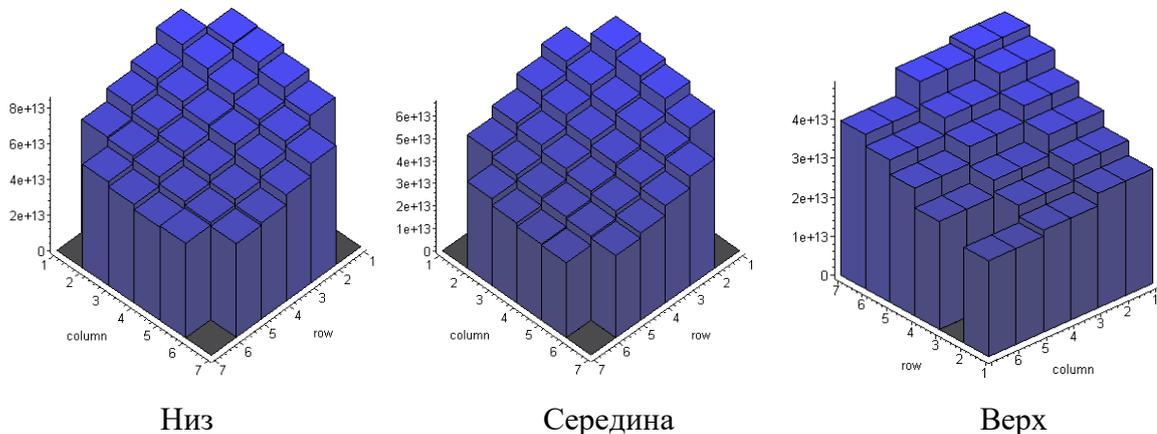


Рисунок. 2.18 – Распределение f_{th} по горизонтальному сечению канала В10 реактора ВВР-М

Поскольку дно контейнера находилось на уровне середины активной зоны, плотность потока тепловых нейтронов больше в нижней части контейнера.

Полученные по активационным мониторам (реакция $^{58}\text{Ni} (n,p)^{58}\text{Co}$) значения плотностей потока быстрых нейтронов в каналах реактора ВВР-М были сопоставлены со значениями, полученными по расчетной программе MCNP-4C. Рисунок 2.19 и таблица 2.4 демонстрируют хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных данных.

Таблица 2.4 – Облучение в канале С14

Реакция	Расчет, Бк/г	Эксперимент, Бк/г	Эксперимент / расчет
Sc45(n,g)Sc46	4.28E+08	4.54E+08	1.06
Fe58(n,g)Fe59	8.80E+04	1.02E+05	1.16
Br81(n,g)Br82	1.26E+09	1.48E+09	1.18
La139(n,g)La141	2.41E+09	2.77E+09	1.15
Ni58(n,p)Co58	1.99E+05	2.23E+05	2.33

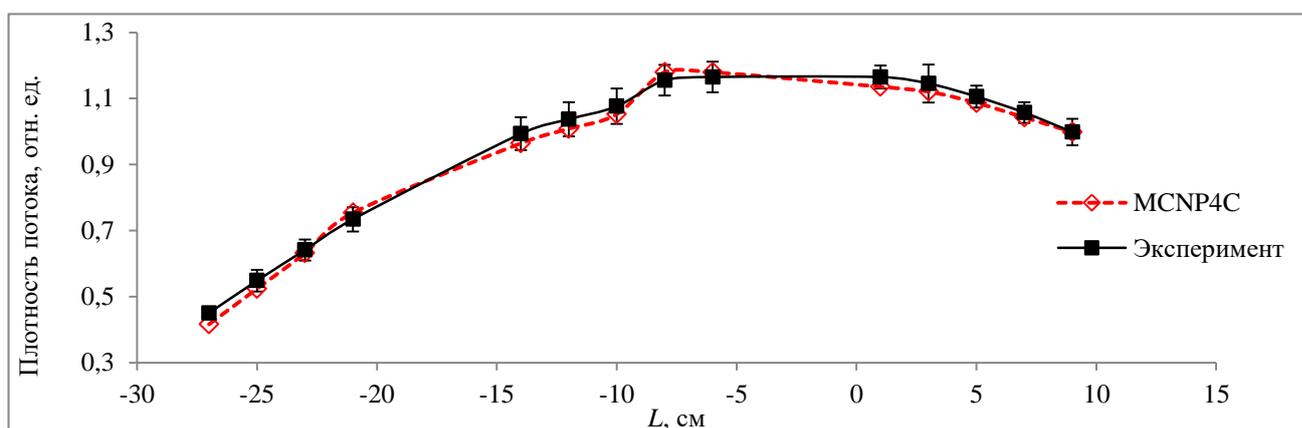


Рисунок 2.19 – Распределение Φ_{fast} по высоте канала ВЗ, $L = 0$ центр зоны реактора ВВР-М

В таблице 2.4 дано сравнение рассчитанных по программе MCNP-4C и экспериментально измеренных значений радиоактивностей облученных мониторов. Расхождение в результатах составило от 2 до 10 %.

2.3 Применение «меченых» нейтронов для обнаружения взрывчатых веществ

Рассмотрены возможности применения методики «меченых» нейтронов для создания установок по обнаружению замаскированных в багаже взрывчатых веществ. Выполнен анализ ядерных данных по взаимодействию нейтронов с энергиями до 14 МэВ с ядрами атомов химических элементов, входящих в состав типовых взрывчатых веществ. Проведены расчеты по определению пространственного распределения концентрации углерода, азота и кислорода в

типичном по размерам и составу багаже авиапассажира. Проведено сравнение экспериментальных и расчетных данных по элементному анализу ряда веществ.

Анализ литературных данных [42] показывает, что в настоящее время нет ни одной действующей системы, способной обеспечить близкую к 100 % вероятность обнаружения разных типов взрывчатых веществ (ВВ) и взрывных устройств при достаточно низком уровне ложных тревог (5–10 %). Хорошими возможностями для обнаружения ВВ обладают ядерно-физические методы нейтронного анализа на быстрых нейтронах (БНАА). Однако для их практического применения в системах контроля требуются дополнительные исследования, направленные на повышение вероятности обнаружения малых количеств ВВ, уменьшение вероятности ложных тревог и на возможность анализа объектов больших размеров.

Проведена работа по теоретическому и экспериментальному исследованию возможностей элементного анализа с использованием быстрых «меченых» нейтронов.

В стандартных пакетах программ расчета выхода гамма-квантов при прохождении нейтронов через неомогенные среды (например, пакет MNCP) используются базы данных, содержащие рекомендованные значения сечений неупругого рассеяния быстрых нейтронов (пакет MNCP содержит базу ENDF/B-VI). По мере накопления новых результатов измерений и улучшения их модельного описания рекомендованные значения меняются. Это требует актуализации баз данных, входящих в прикладные программы. В настоящей работе рассмотрены данные по возможным каналам реакций нейтронов с энергиями до 20 МэВ на ядрах изотопов углерода, азота и кислорода, входящих в состав ВВ.

2.3.1 Оценка возможности спектрометрического определения состава объектов

Одним из перспективных направлений в создании технических средств обнаружения ВВ является НАА на быстрых нейтронах, в котором идентификация элементов осуществляется по аналитическому γ -излучению из реакции неупругого рассеяния нейтронов на ядрах атомов определяемых элементов. Для атомных ядер химических элементов, входящих в состав ВВ, наиболее эффективны реакции с образованием гамма-квантов с энергиями: для ^{14}N 2312.6(1) кэВ, γ -*abn* 100 %; ^{16}O 6128.6(1) кэВ, γ -*abn* 100 %, ^{12}C 4438.0 кэВ, γ -*abn* 100 % сечения, взаимодействия которых с нейтронами даны на рисунке 2.20 [43].



Рисунок 2.20 – Сечения неупругого рассеяния нейтронов с образованием характеристических γ -квантов: ^{14}N 2312.59(1) кэВ; ^{16}O 6128.63(4) кэВ; ^{12}C 4438.03 кэВ

В Арагонской Национальной лаборатории (США) разработан метод меченых нейтронов [10]. В методе используются нейтроны с энергией 14 МэВ, возникающие в ядерной реакции взаимодействия дейтерия с энергией 150 кэВ и трития $d + t \rightarrow n + \alpha$. Гамма-излучение из реакции неупругого рассеяния нейтронов на ядрах исследуемых элементов регистрируется в совпадениях с альфа-частицами из реакции синтеза дейтерия и трития. Для регистрации альфа-частиц используется координатно-чувствительный детектор, с помощью которого определяется направление вылета альфа-частицы, а соответственно и направление вылета нейтронов из мишени. По результатам измерения направления движения нейтронов и промежутка времени между вылетом нейтрона из мишени и регистрацией гамма-кванта производится восстановление точки образования гамма-кванта. Данная методика может позволить снизить порог обнаружения ВВ и уровень ложных тревог, а также получить трехмерное распределение элементов в контролируемом объекте. Для оценки возможностей метода разработана модель установки обнаружения ВВ и проведено моделирование процесса прохождения быстрых нейтронов через объекты, содержащие обычные и взрывчатые вещества.

Модель исследуемого объекта и геометрия измерений. На рисунке 2.21 приведена схема установки для элементного анализа объектов. Источник нейтронов – генератор ИНГ-07Д производства ВНИИА им. Н.Л. Духова. Гамма-излучение регистрировали детектором NaI(Tl) размером 150×100 мм. Для защиты детектора от тепловых нейтронов применялся слой порошка LiF, толщина которого составляла 20 мм у торца детектора и 10 мм у его боковой поверхности. Порошок LiF засыпан между двумя коаксиальными алюминиевыми стаканами с толщиной стенок около 1 мм.

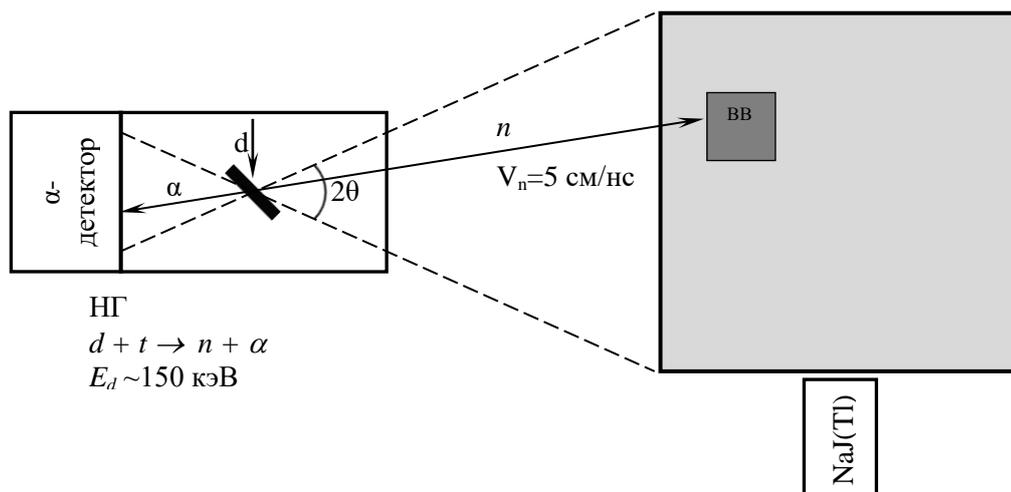


Рисунок 2.21 – Геометрия установки

Исследуемый объект в виде куба со стороной 50 см состоял из ячеек размером $10 \times 10 \times 10 \text{ см}^3$. Химический состав центральной ячейки соответствовал гексогену, остальные ячейки соответствовали багажу авиапассажиров. Данные по элементному составу, концентрациям и средней плотности багажа получены по результатам досмотра реального багажа в аэропорту Пулково-1 (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Химический состав и средняя плотность багажа авиапассажиров и ВВ

Химический элемент	Багаж, $\rho = 0.25 \text{ г/см}^3$, %	ВВ, $\rho = 1.5 \text{ г/см}^3$, %
Н	7	4.2
С	49	24
Н	6	32
О	33	39.8
Fe	5	0

Моделирование процесса прохождения нейтронов и гамма-квантов через образец. Моделирование процесса движения нейтронов и γ -излучения через вещество было выполнено методом Монте-Карло в программном пакете MCNP4C [44]. При проведении расчетов учитывались все заложенные в программу типы взаимодействий без каких-либо упрощений и усреднений. Результаты расчета заносились в файл, содержащий полную информацию о каждом разыгранном взаимодействии: координаты и время взаимодействия, значения направляющих косинусов и энергий частиц, участвовавших во взаимодействии. Для обработки полученных данных была создана отдельная программа, позволяющая выделить лишь интересующую нас информацию. Моделировалось от 1 до 300 миллионов событий прохождения нейтронов через исследуемый объем.

Восстановление распределения концентрации атомов азота. На первом этапе с помощью программы MCNP4C моделировалось облучение исследуемого объекта нейтронами. Для расчета отбирались только те случаи, при которых нейтрон попадал в объем объекта. Для этого вводилось ограничение по величине азимутального угла вылета нейтронов θ : $\cos\theta < 0.757$ ($\theta = 0$ соответствует направлению на исследуемый объект). Эффективность изотропного источника нейтронов по отношению к таким событиям составляет 0.1213.

Для регистрации событий неупругого рассеяния нейтронов на ядрах атомов азота энергетическое разрешение детектора полагалось равным 0.2 кэВ, вследствие чего детектор фактически регистрировал только характеристические гамма-кванты, образующиеся в результате реакций ($n, n'\gamma$) на ядрах азота. На основе этих расчетов была создана база данных, которая включала время образования и направление вылета нейтронов, а так же время регистрации гамма-квантов, образовавшихся при неупругом рассеянии нейтронов на ядрах азота.

На втором этапе по полученным данным рассчитывалось распределение концентрации атомов азота. Точка взаимодействия нейтрона с ядром азота восстанавливалась по известным координатам возникновения нейтрона, направлению и времени вылета нейтронов из мишени, координатам и времени регистрации γ -кванта. При этом предполагается, что нейтрон не меняет энергию и направление движения до точки взаимодействия, а координаты, направление и время вылета нейтрона из нейтронного генератора известны точно.

События с восстановленными координатами актов неупругого рассеяния нейтронов на ядрах азота разбивались по ячейкам размером $5 \times 5 \times 5 \text{ см}^3$. Ячейки нумеровались по осям координат X, Z , где ось Z направлена по пучку, а ось X параллельна плоскости кристалла NaI. Число восстановленных событий по ячейкам (N) графически отображалось на трехмерном графике, где по осям располагались номера ячеек – n_x, n_z . Расчеты были выполнены при двух приближениях: 1) координаты регистрируемого гамма-кванта на поверхности детектора известны точно; 2) координаты регистрируемого гамма-кванта соответствуют геометрическому центру поверхности детектора.

Результаты расчетов даны на рисунке 2.22. В области увеличенной концентрации азота наблюдается максимум, примерно в 5 раз превышающий уровень сигналов в соседних ячейках, что согласуется с распределением азота в исследуемом объекте (таблица 2.5). Из этих данных следует, что при линейных размерах области с повышенной концентрацией азота $\sim 10 \text{ см}$ эффективность определения этой области слабо зависит от погрешности измерения координат регистрируемых γ -квантов в пределах нескольких сантиметров.

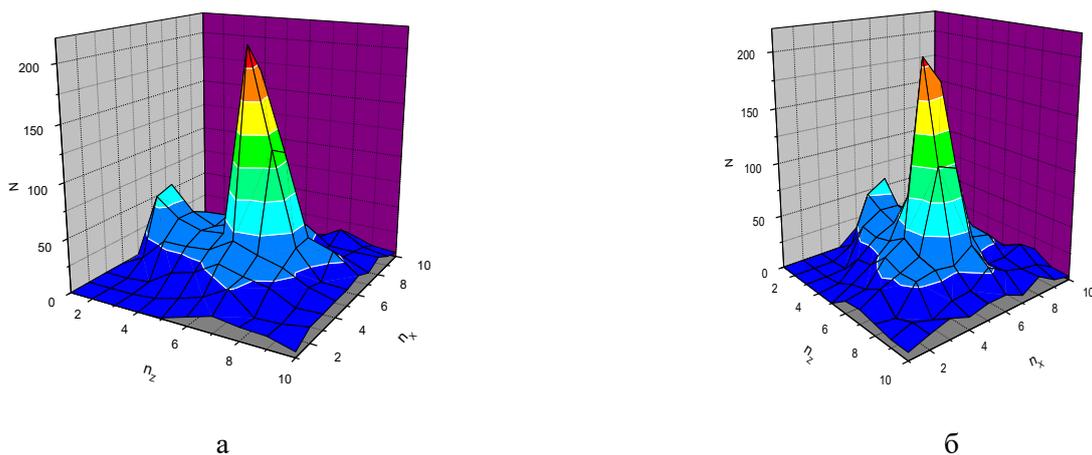


Рисунок 2.22 – Профиль распределения концентрации атомов N по объему багажа. Координаты γ -кванта в детекторе задавались: а) – точно; б) – соответствовали центру детектора

Результаты проведенных расчетов показали, что метод позволяет получать трехмерную информацию о распределении концентрации атомов азота в объектах с геометрическими размерами до $50 \times 50 \times 50 \text{ см}^3$ и достаточно надежно выявлять неоднородности распределения концентрации азота с разрешением $5 \times 5 \times 5 \text{ см}^3$.

Оценка фона гамма-излучения. Следует иметь в виду, что нейтроны в процессе транспорта через исследуемый объект могут испытывать рассеяние и, соответственно, уменьшать свою энергию и изменять направление движения. Кроме того, реальная величина энергетического разрешения сцинтилляционных детекторов приводит к регистрации фоновых гамма-квантов, не имеющих отношения к характеристическому гамма-излучению от исследуемых элементов. Все эти факторы приводят к погрешностям восстановления пространственного распределения элементов. В связи с этим были проведены расчеты с целью оценки фонового гамма-излучения при использовании данной методики.

Исследуемый объект, как и ранее, представлял собой куб со стороной 50 см, который был разбит на 125 более мелких кубиков (в дальнейшем – ячейки) со стороной 10 см. Имитатор ВВ находился в центральной ячейке. Геометрия измерений и элементный состав багажа соответствовали данным, приведенным на рисунке 2.21 и в таблице 2.5.

В программе MCNP4C рассчитано распределение атомов углерода, азота и кислорода в ячейках исследуемого объекта по количеству характеристических γ -квантов из реакции неупругого рассеяния нейтронов на мишени. В соответствии с данными по величинам парциальных сечений неупругого рассеяния нейтронов наиболее перспективными с точки зрения регистрации являются гамма-кванты с энергиями, приведенными в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Энергии характеристического гамма-излучения

Элемент	E_{γ} , МэВ	Элемент	E_{γ} , МэВ
С	4.4	N	5.1
H	2.3	O	6.1

Выбор ширины энергетического окна для регистрации характеристических γ -квантов основан на учете энергетического разрешения детектора. Для кристалла NaI(Tl) энергетическое разрешение для линии 662 кэВ составляет $\sim 10\%$ и уменьшается с ростом энергии γ -квантов пропорционально $E^{-0.5}$ до 3.3% при энергии квантов 6 МэВ. Кислород имеет γ -излучение с самой большой энергией 6.1 МэВ. При ширине энергетического окна 400 кэВ полностью регистрируется весь пик полного поглощения любой из аналитических линий.

Рассмотрен случай вылета нейтронов только в направлении ячейки, содержащей ВВ. Временной интервал для регистрации γ -излучения от неупругого рассеяния нейтронов на ядрах атомов N, O, C выбирался исходя из геометрии эксперимента. Канал открывался для регистрации через 6 нс после вылета нейтрона (что соответствует рождению γ -кванта на ближней границе ячейки, содержащей ВВ, и его попаданию в детектор) и закрывался спустя 1.8 нс (что соответствует рождению γ -кванта на дальней границе ячейки, содержащей ВВ, и его попаданию в детектор).

Число характеристических γ -квантов, попавших в детектор из центральной ячейки с ВВ, считалось «полезным» сигналом. Фоновое γ -излучение делили на две составляющие. Первая – фон от химических элементов из части соседних ячеек, который удовлетворяет критериям отбора по времени регистрации γ -квантов и первоначальному направлению вылета нейтронов. Вторая – фон от химических элементов багажа, возникающий в результате непрерывного облучения нейтронами. Первая составляющая фона получена при моделировании прохождения нейтронов через объект в результате контроля координат ядер, на которых произошло неупругое рассеяние нейтронов. В таблице 2.7 представлены данные, полученные при розыгрыше $1.2 \cdot 10^6$ историй. Из таблицы видно, что большинство γ -квантов зарегистрировано из ячейки, содержащей ВВ (полезный сигнал), и только 10% событий составили γ -кванты из соседних с ВВ ячеек. В таблице 2.8 даны результаты расчета для багажа авиапассажиров («стандартная» ячейка) при тех же временных и энергетических окнах.

Таблица 2.7 – Интенсивность полезного сигнала и первой составляющей фона

Элемент, интервал E_{γ} , МэВ	Полезный сигнал, сек ⁻¹	1-я составляющая фона, сек ⁻¹
С, 4.2–4.6	21.6	3.6
H, 2.1–2.5	8.0	0.5
N, 4.9–5.3	7.3	0.3
O, 5.9–6.3	18.5	1.5

Таблица 2.8 – Уровни сигнала из стандартной ячейки и первой составляющей фона

Элемент, интервал E_γ , МэВ	Стандартная ячейка, сек ⁻¹	1-я составляющая фона, сек ⁻¹
С, 4.2–4.6	7.9	4.2
Н, 2.1–2.5	1.5	0.4
Н, 4.9–5.3	0.2	0.4
О, 5.9–6.3	18.5	1.5

Вторая составляющая фона определена стабильным во времени γ -излучением элементов багажа при непрерывном нейтронном облучении. Уровень этого фона оценивали по формуле $Fon_2 = W_\gamma^E \cdot H_n \cdot \Delta T \cdot W_n^{BB} \cdot H_n$, где W_γ^E – вероятность попадания γ -кванта в детектор, нормированная на один нейтрон источника; H_n – мощность источника нейтронов; ΔT – временной интервал, в котором происходит регистрация гамма-квантов; W_n^{BB} – вероятность вылета нейтрона из нейтронного генератора в область пространства, выделяемую одним пикселем встроенного α -детектора. Если ВВ находится в центре объекта исследования $H_n = 10^7$ н/с, $\Delta T = 1.8 \cdot 10^{-9}$ с, $W_n^{BB} = 1.2 \cdot 10^{-2}$. Коэффициент W_γ^E был получен в результате проведения расчетов числа γ -квантов, регистрируемых в детекторе независимо от времени вылета нейтронов из изотропного источника. Коэффициент W_n^{BB} определяется геометрическими размерами α -детектора и расстоянием между ним и мишенью генератора нейтронов. Результаты расчета величин W_γ^E и уровней второй составляющей фона даны в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Величины W_γ^E и второй составляющей фона

Энергетический интервал, МэВ	W_γ^E , нейтрон ⁻¹	Fon_2 , γ /с
4.2–4.6	$3.8 \cdot 10^{-4}$	0.8
2.1–2.5	$3.8 \cdot 10^{-4}$	0.8
4.9–5.3	$6 \cdot 10^{-5}$	0.1
5.9–6.3	10^{-4}	0.2

В таблице 2.10 приведены интенсивности полезного сигнала от ячеек с ВВ, от стандартной ячейки и фона. Из таблицы следует, что интенсивность сигнала от ячейки с ВВ в несколько раз больше интенсивности фона и сигнала от стандартных ячеек, не содержащих ВВ.

Таблица 2.10 – Интенсивности гамма-излучения и фона, сек⁻¹

Энергетический интервал, МэВ	ячейка с ВВ	1-я и 2-я составляющие фона	стандартная ячейка	1-я и 2-я составляющие фона
С, 4.2–4.6	21.6	4.4	7.9	5.0
Н, 2.1–2.5	8.0	1.3	1.5	1.2
Н, 4.9–5.3	7.3	0.4	0.2	0.5
О, 5.9–6.3	18.5	1.7	2.4	1.7

Результаты проведенных расчетов показали, что метод позволяет получать трехмерную информацию о распределении концентрации атомов углерода, азота и кислорода в объектах с геометрическими размерами до $50 \times 50 \times 50 \text{ см}^3$ и разрешением $10 \times 10 \times 10 \text{ см}^3$.

2.3.2 Ядерные реакции под действием быстрых нейтронов на ядрах С, N и O

В таблице 2.11 даны параметры ядерных реакций взаимодействия нейтронов с энергиями до 20 МэВ с атомами углерода, азота и кислорода, в результате которых возникают радиоактивные остаточные ядра с высоким выходом аналитического γ -излучения.

Таблица 2.11 – Ядерные реакции взаимодействия быстрых нейтронов с ядрами С, N, O

Реакция	Распространенность изотопа, %	Тип и энергия распада ядра-продукта	Период полураспада	Конечное ядро
$^{12}\text{C}(n,n'\gamma)^{12}\text{C}$	98.89	γ	стабилен	
$^{12}\text{C}(n,p)^{12}\text{B}$	98.89	β^- , 13.37 МэВ	0.0202 с	^{12}C
$^{14}\text{N}(n,2n)^{13}\text{N}$	99.63	ec^+ , β^+ , 1.2 МэВ	9.965 м	^{13}C
$^{14}\text{N}(n,n'\gamma)^{14}\text{N}$	99.63	γ	стабилен	
$^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$	99.63	β^- , 0.156 МэВ	5700 лет	^{14}N
$^{15}\text{N}(n,\alpha)^{12}\text{B}$	0.37	β^- , 13.37 МэВ	0.0202 с	^{12}C
$^{15}\text{N}(n,d)^{14}\text{C}$	0.37	β^- , 0.156 МэВ	5700 лет	^{14}N
$^{15}\text{N}(n,\gamma)^{16}\text{N}$	0.37	β^- , 10.4 МэВ (26%), 4.27 МэВ (74%) β - α	7.13 с, 100% 0.001%	^{16}O ^{12}C
$^{15}\text{N}(n,p)^{13}\text{C}$	0.37	β^- , 0.156 МэВ	5700 лет	^{14}N
$^{16}\text{O}(n,2n)^{15}\text{O}$	99.76	ec^+ , β^+ , 1.74 МэВ	122.24 с	^{13}N
$^{16}\text{O}(n,n'\gamma)^{16}\text{O}$	99.76	γ	стабилен	
$^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$	99.76	β^- , 10.4 МэВ (26%), 4.27 МэВ (74%) β - α	7.13 с, 100% 0.0012%	^{16}O ^{12}C
$^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$	0.037	β^- , 0.156 МэВ	5700 лет	^{14}N
$^{17}\text{O}(n,d)^{16}\text{N}$	0.037	β^- , 10.4 МэВ (26%), 4.27 МэВ (74%) β - α	7.13 с, 100% 0.0012%	^{16}O ^{12}C
$^{17}\text{O}(n,p)^{17}\text{N}$	0.037	β^- , 8 МэВ (5%). β -n, 4.1 МэВ (95%)	4.173 с	^{17}O ^{16}O

Энергетическая зависимость сечений взаимодействия нейтронов с легкими ядрами $\sigma(E)$. Зависимость $\sigma(E)$ систематически изучена вплоть до энергий ~ 100 МэВ. Заметные различия в сечениях из разных баз данных наблюдаются только при $E > 20$ МэВ. Сечения нейтронных реакций в базах данных [43] представлены в виде таблиц, пригодных для использования в расчетах. Сечения основных каналов ядерных реакций на ядрах С, O и N при энергиях нейтронов до 20 МэВ даны на рисунках 2.23–2.27. Сечения неупругого рассеяния быстрых нейтронов примерно в 10 раз больше сечения (n,γ) реакции тепловых нейтронов на

ядрах атомов азота и сопровождаются излучением характеристического γ -излучения с энергией 10.83 МэВ. Следовательно, нейтронно-радиационный метод на быстрых нейтронах БНАА более эффективен при определении ВВ по сравнению с широко распространенным в настоящее время анализом на тепловых нейтронах (ТНАА). Представляет также интерес нейтронно-активационный метод анализа, использующий каналы реакций с образованием короткоживущих радионуклидов. Полный выход гамма-излучения был рассчитан по методике [45], используемой при ИНАА на тепловых нейтронах.

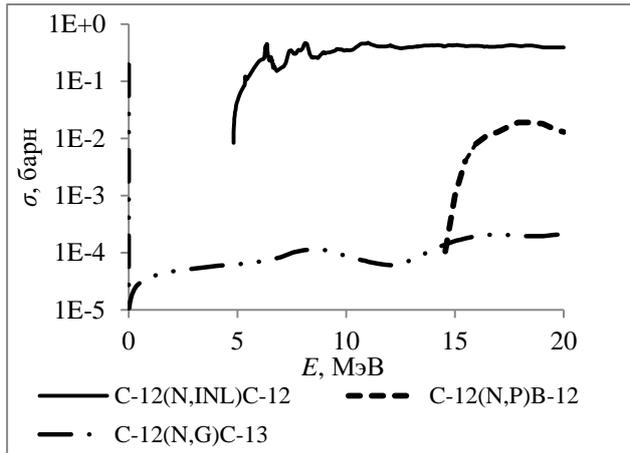


Рисунок 2.23 – Сечения ядерных реакций взаимодействия нейтрона с ^{12}C (распространенность изотопа 98.9 %)

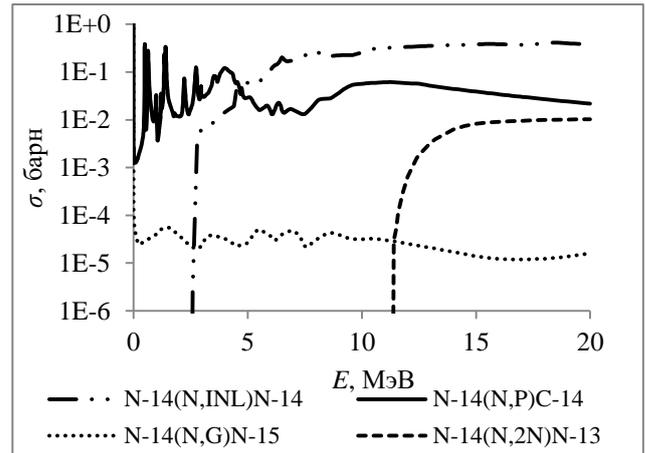


Рисунок 2.24 – Сечения ядерных реакций взаимодействия нейтрона с ^{14}N (распространенность изотопа 99.63 %)

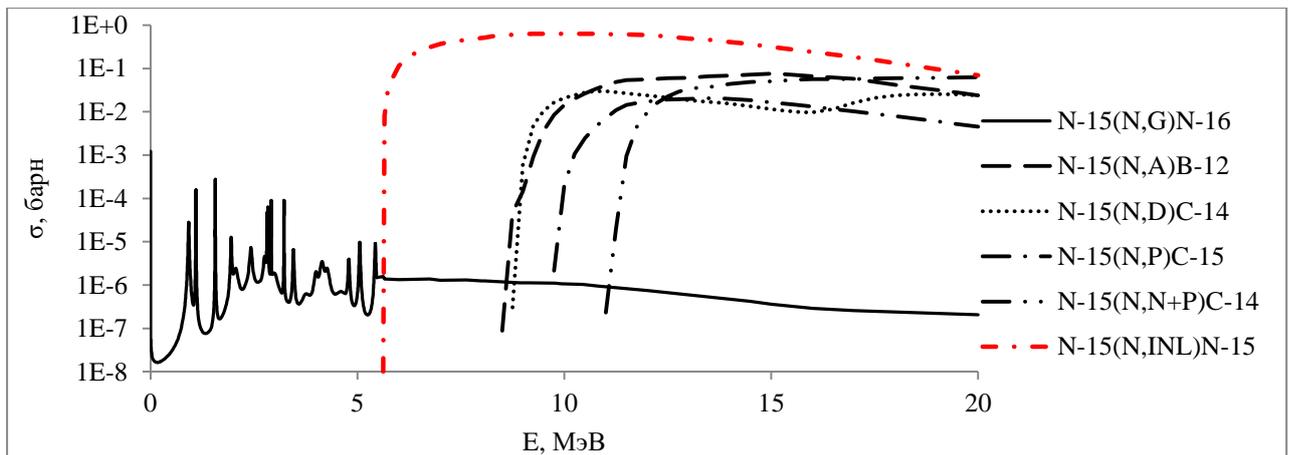


Рисунок 2.25 – Сечения ядерных реакций взаимодействия нейтрона с ^{15}N (распространенность изотопа 0.366 %)

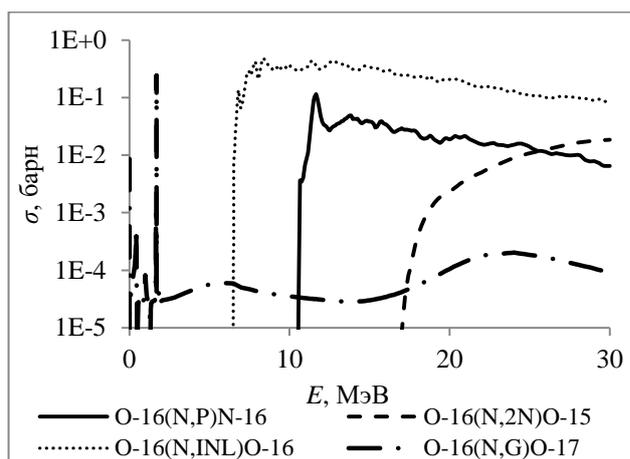


Рисунок 2.26 – Сечения ядерных реакций взаимодействия нейтрона с ^{16}O (распространенность изотопа 99.76 %)

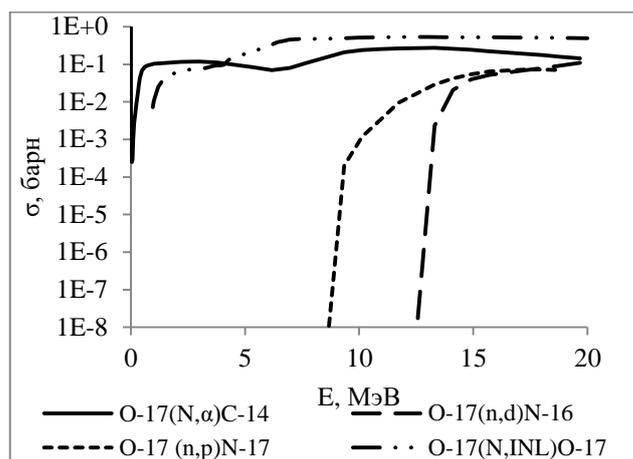


Рисунок 2.27 – Сечения ядерных реакций взаимодействия нейтрона с ^{17}O (распространенность изотопа 0.038 %)

2.3.3 Тестирование математической модели

Экспериментальная установка. Экспериментальная установка представляла собой систему, основными узлами которой являются: нейтронный генератор со встроенным 9-секционным детектором альфа-частиц; детектор гамма-квантов на основе кристалла LYSO; блок электроники, включающий систему питания детекторов, блок управления нейтронным генератором и схему совпадений; модульная система крепления всех узлов установки, позволяющая гибко варьировать геометрию проводимых экспериментов.

Нейтронный генератор ИНГ-27 (ВНИИА им. Н.Л. Духова) имел максимальный выход нейтронов 10^8 н/с. Кристалл LYSO (50×50 мм) имеет малое время высвечивания и позволяет получить временное разрешение детектирующей системы ~ 1 нс [46]. Исследуемый объект представлял собой куб со стороной 75 мм, внутрь которого помещались различные вещества: вода, меланин, графит и аммоний. Химический состав этих веществ дан в таблице 2.12.

Таблица 2.12 – Химический состав исследуемых веществ

Вещество	Химическая формула	H, %	C, %	N, %	O, %	Fe, %
Аммоний	NH_4NO_3	5	0	35	60	
Углерод	C	0	100	0	0	
Меланин	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	4.76	28.57	66.67	0	
Вода	H_2O	11.11	0	0	88.89	
Багаж		7	49	6	33	5

Расстояние от торца нейтронного генератора до исследуемого объекта обусловлено геометрическими параметрами встроенного детектора альфа-частиц и составляло 300 мм. На

таком расстоянии выделяемая детектором альфа-частиц область на поверхности исследуемого вещества представляет собой круг радиусом около 25 мм. Облучение нейтронами проводилось в течение 1800 с при интенсивности генератора $4\text{--}7 \cdot 10^7 \text{ н}/(\text{с} \cdot 4\pi)$.

Методика расчетов описана в разделе «Метод расчета прохождения нейтронов и гамма-квантов», но при этом имеет ряд модификаций:

- модифицирована программа расчета, что позволило учесть процессы взаимодействия нейтронов и гамма-квантов с веществом детектора гамма-излучения, включая вылет из кристалла одного или двух аннигиляционных квантов;
- использована зависимость энергетического разрешения детектора от энергии гамма-излучения, которая была экспериментально измерена с применением источников ОСГИ.

Благодаря этому моделирование позволяет не только проводить оценки уровня сигнала и фона, но и получать энергетический и временной спектры исследуемого объекта.

Временной интервал для регистрации гамма-излучения от неупругого рассеяния нейтронов на ядрах атомов исследуемого объекта выбирался исходя из геометрии эксперимента. Канал открывался для регистрации γ -квантов через 7.8 нс после вылета нейтрона (что соответствует рождению гамма-кванта на ближней границе) и закрывался спустя 1.8 нс (что соответствует рождению γ -кванта на дальней границе куба-мишени).

Сравнение экспериментальных и расчетных результатов. На рисунках 2.28–2.31 представлены экспериментально измеренные и расчетные энергетические спектры гамма-квантов от образцов воды, меланина, графита и аммония. Эти спектры нормированы на полное число зарегистрированных гамма-квантов в диапазоне энергий 2–8 МэВ. В таблице 2.13 приведены количественные характеристики этих спектров в области энергий характеристических гамма-квантов. Сравнение данных, приведенных на рисунках 2.26–2.29 и в таблице 2.13, указывает на вполне удовлетворительное согласие эксперимента и расчета.

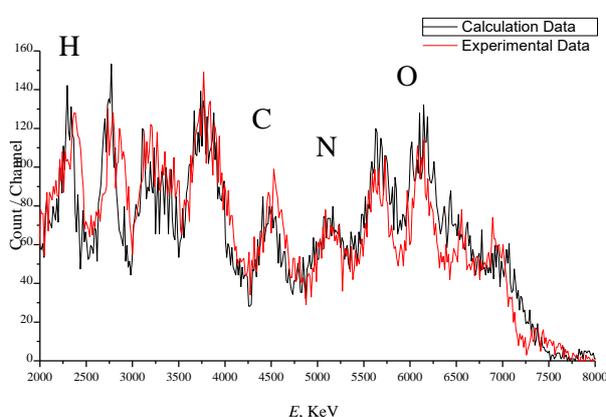


Рисунок 2.28 – Спектры аммония

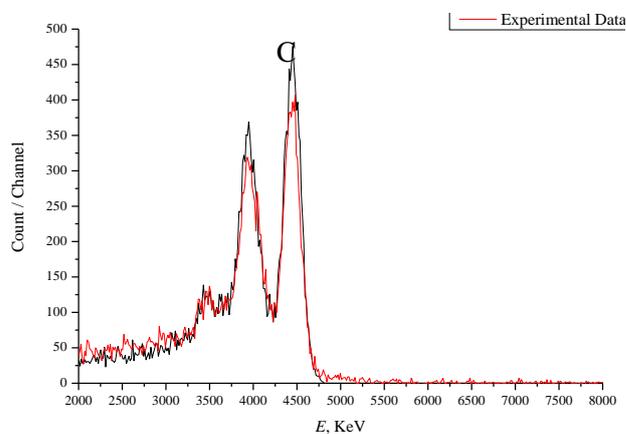


Рисунок 2.29 – Спектры углерода

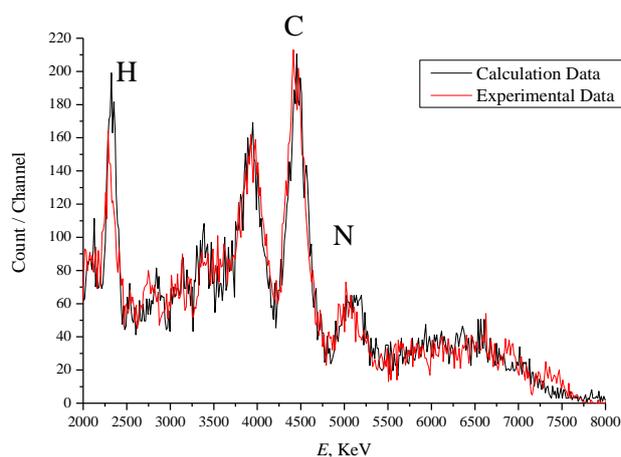


Рисунок 2.30 – Спектры меламина

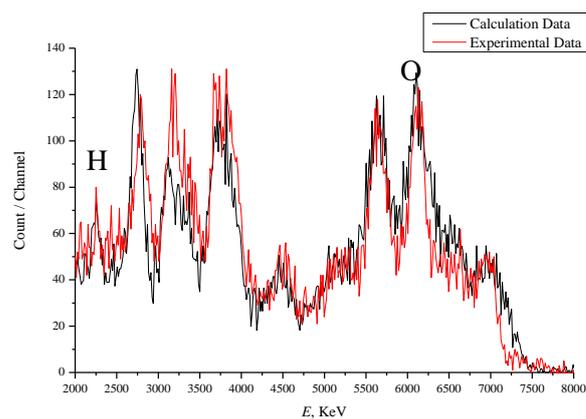


Рисунок 2.31 – Спектры воды

В таблице 2.13 приняты следующие обозначения: $N_{\text{расч}}$ и $N_{\text{эксп}}$ – число отсчетов в максимуме соответствующего энергетического пика расчетного и экспериментального спектров; $S_{\text{расч}}$ и $S_{\text{эксп}}$ – площади соответствующих энергетических пиков в диапазоне $E_{\gamma} - 200$ до $E_{\gamma} + 200$ кэВ; E_{γ} – центроида аналитического пика в расчетном и экспериментальном спектрах.

Таблица 2.13 – Сравнение экспериментальных и расчетных спектров γ -излучения

	E_{γ}	$N_{\text{расч}}$	$N_{\text{эксп}}$	$S_{\text{расч}}$	$S_{\text{эксп}}$	$N_{\text{расч}}/N_{\text{эксп}}$	$S_{\text{расч}}/S_{\text{эксп}}$
Углерод	4.44	476	407	7775	6805	1.17	1.14
	3.93	369	319	6904	6281	1.16	1.10
	3.42	139	137	2872	2887	1.01	0.99
Вода	6.13	129	123	2695	2273	1.05	1.19
	5.62	119	118	2518	2298	1.01	1.10
	4.44	51	56	1050	1160	0.91	0.91
	3.72	120	131	2467	2795	0.92	0.88
	3.14	93	131	2032	2579	0.71	0.79
	2.74	131	120	2170	2220	1.09	0.98
	2.31	142	128	2478	2769	1.11	0.89
Аммоний	6.13	132	114	2698	2315	1.16	1.17
	5.62	120	105	2572	2133	1.14	1.21
	5.13	80	78	1826	1663	1.03	1.10
	4.45	85	99	1690	2004	0.86	0.84
	3.76	139	149	3092	3191	0.93	0.97
	3.24	120	122	2555	2784	0.98	0.92
	2.74	153	130	2572	2745	1.18	0.94
	2.31	142	128	2478	2769	1.11	0.89
Меламин	5.13	65	73	1492	1357	0.89	1.10
	4.44	210	213	3730	3841	0.99	0.97
	3.93	169	162	3458	3532	1.04	0.98
	2.31	199	164	2882	2806	1.21	1.03

2.3.4 Заключение

Разработанная методика позволяет достаточно корректно рассчитывать выходы γ -излучения, образующегося в результате неупругого рассеяния на ядрах атомов химических элементов, характерных для ВВ, и может быть использована при разработке проектов установок для обнаружения ВВ на основе анализа на быстрых нейтронах.

2.4 Выводы к Главе 2

1. Разработана методика расчета температуры нейтронов, выполнена оценка жесткости тепловой составляющей нейтронного спектра, увеличена точность определения величины отношения плотности потока эпитепловых нейтронов к тепловым Φ_{epi}/Φ_{th} в экспериментальных каналах реактора ВВР-М.

Разработан алгоритм расчета эффективной температуры нейтронов T_{eff} , позволяющий оценить спектр тепловых нейтронов в канале реактора ВВР-М и его характеристики. Рассчитаны зависимости дифференциальной плотности потока тепловых нейтронов (нормированный на полную плотность нейтронов Φ_{th}) от энергии нейтронов без учета и с учетом эффективной температуры нейтронов. Установлено, что отношение эпитепловой составляющей потока к тепловой равно 0.067.

2. Измерено распределение потока тепловых, эпитепловых и быстрых нейтронов в экспериментальных каналах реактора ВВР-М. Установлено, что плотность потока нейтронов максимальна в центральном горизонтальном сечении активной зоны реактора и спадает до ~30 % относительно максимального значения в верхней и нижней горизонтальных плоскостях активной зоны реактора ВВР-М. Измерено распределение плотности потока нейтронов в верхнем среднем и нижнем горизонтальных сечениях контейнера для облучения образцов. Измерено распределение нейтронных потоков по высоте облучательного контейнера.

3. Приведена оценка сечений неупругого рассеяния нейтронов на ядрах N, O, C и выбраны каналы реакций, в которых возникают радиоактивные (возбужденные) остаточные ядра этих элементов, распад которых сопровождается испусканием характерного γ -излучения.

На основе метода α - γ совпадений разработана методика, которая позволяет регистрировать гамма-излучение, образующееся в результате неупругого рассеяния нейтрона на ядрах атомов химических элементов, характерных для взрывчатых веществ. Методика была использована при разработке проекта установки для обнаружения взрывчатых веществ в багаже на основе анализа спектров мгновенного гамма-излучения, возникающих при облучении быстрыми нейтронами.

**ГЛАВА 3. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ И РАДИОХИМИЧЕСКИЕ
НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ**

**3.1 Особенности нейтронно-активационного определения платины и редкоземельных
элементов в графитизированных породах**

Элементы платиновой группы (ЭПГ) являются редкими и рассеянными элементами. По данным А.А. Беусу (1972, 1980), кларковые числа ЭПГ в земной коре соответствуют значениям 10^{-6} – 10^{-9} %. Как правило, ЭПГ встречаются в земной коре в состоянии атомного рассеяния реже в самородном состоянии. Чаще всего ЭПГ встречаются в виде микровкраплений в силикатные и сульфидные минералы, в ультраосновные и основные породы. Поскольку химические методы имеют невысокие пределы обнаружения ЭПГ в геологических образцах, для них была разработана методика ИНАА [47]. Образцы и стандарты весом от 10 до 200 мг запаивали в ампулы из высокочистого кварцевого стекла. Ампулы с образцами и стандартом облучали в экспериментальном канале реактора ММР-М, плотность потока нейтронов $5 \cdot 10^{13}$ $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Время облучения – от нескольких часов до нескольких дней. Спектры γ -излучения образцов регистрировали HPGe детектором фирмы ORTEC с энергетическим разрешением 0.7 кэВ в пике полного поглощения с энергией 122 кэВ от ^{57}Co . Чувствительность ИНАА дана в таблице 3.1. Достоинства метода: многоэлементность, отсутствие пробоподготовки.

Таблица 3.1 – Пределы обнаружения элементов для НАА при реакторном облучении, поток нейтронов 10^{13} н $\text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ (http://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html)

Чувствительность		Определяемые элементы
пг	%	
1	10^{-9}	Dy, Eu
1–10	10^{-9} – 10^{-8}	In, Lu, Mn
10–100	10^{-8} – 10^{-7}	Au, Ho, Ir, Re, Sm, W
10^2 – 10^3	10^{-7} – 10^{-6}	Ag, Ar, As, Br, Cl, Co, Cs, Cu, Er, Ga, Hf, I, La, Sb, Sc, Se, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Yb
10^3 – 10^4	10^{-6} – 10^{-5}	Al, Ba, Cd, Ce, Cr, Hg, Kr, Gd, Ge, Mo, Na, Nd, Ni, Os, Pd, Rb, Rh, Ru, Sr, Te, Zn, Zr
10^4 – 10^5	10^{-5} – 10^{-4}	Bi, Ca, K, Mg, P, Pt, Si, Sn, Ti, Tl, Xe, Y
10^5 – 10^6	10^{-4} – 10^{-3}	F, Fe, Nb, Ne
10^7	10^{-2}	Pb, S

Точность определения содержания Pd в породе, как правило, на два–три порядка хуже, чем точность определения Pt. Анализ облученной нейтронами Pt весьма сложен: природная Pt имеет 6 изотопов (стабильные ^{194}Pt (32,9 %), ^{195}Pt (33,8 %), ^{196}Pt (25,2 %), ^{198}Pt (7,2 %) и радиоактивные ^{190}Pt (0,013 %, $6,9 \cdot 10^{11}$ лет), ^{192}Pt (0,78 %, 10^{15} лет). Сечение радиационного захвата тепловых нейтронов аналитическими изотопами платины и периоды полураспада их дочерних радионуклидов невелики. Количественно платину определяли по аналитическому γ -излучению ^{199}Hg , которое образуется в цепи распадов $^{199}\text{Pt} \rightarrow ^{199}\text{Au} \rightarrow ^{199}\text{Hg}$, после захвата теплового нейтрона на ядре ^{198}Pt . Спектры и схемы распада даны на рисунках 3.1–3.3.

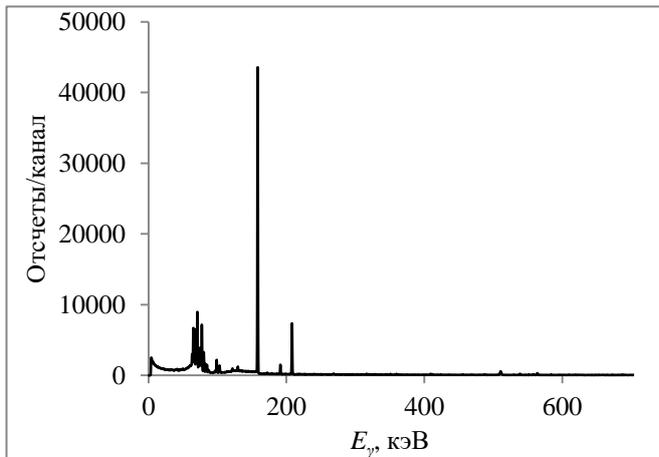


Рисунок. 3.1 – Спектр γ -излучения стандарта Pt через сутки после облучения

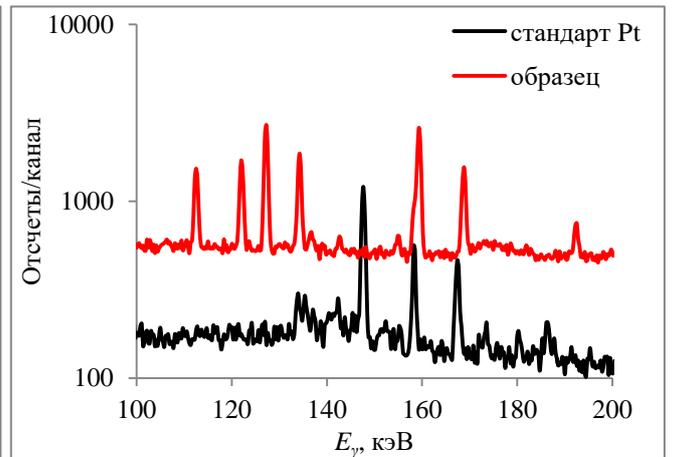


Рисунок. 3.2 – Фрагменты спектров γ -излучения образца и стандарта платины

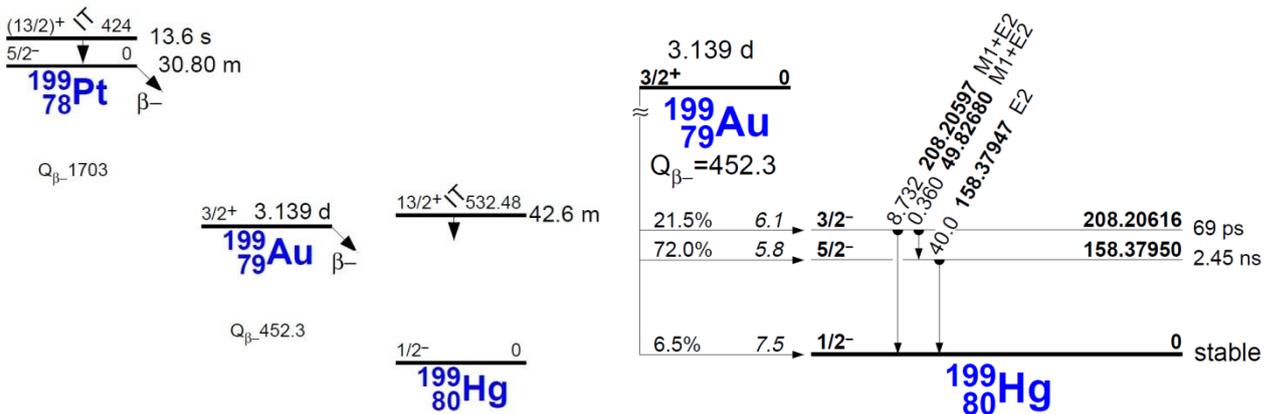
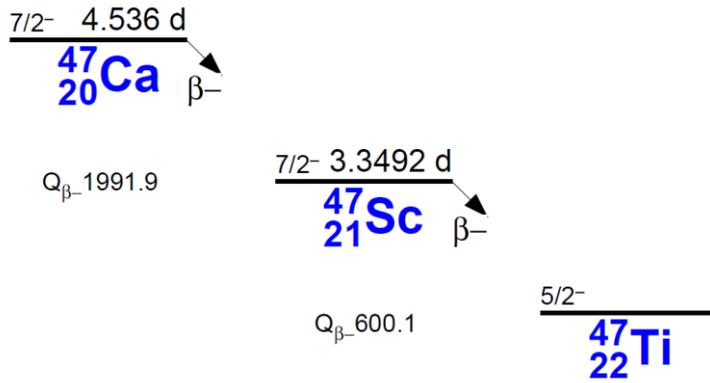
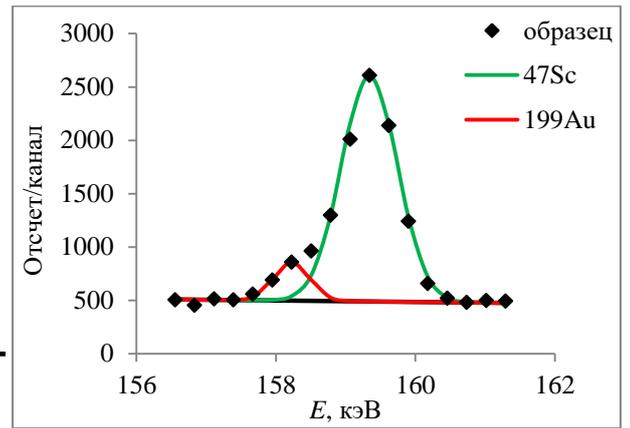


Рисунок. 3.3 – Схемы распада ^{199}Pt

Гамма-излучение ^{199}Hg с энергией 158,4 кэВ использовано для количественного определения Pt. Гамма-излучение ^{47}Sc 159,4 кэВ из реакции радиационного захвата $^{46}\text{Ca}(n,\gamma)^{47}\text{Ca} \rightarrow ^{47}\text{Sc}$ теплового нейтрона на ядре ^{46}Ca почти совпадает с γ -излучением платины (^{199}Hg). На рисунках 3.4 и 3.5 приведены схема распада ^{47}Ca и математическое разложение двух наложенных пиков полного поглощения ^{47}Sc ($E_\gamma = 158,3$ кэВ) и ^{199}Au ($E_\gamma = 159,4$ кэВ).

Рисунок 3.4 – Схема распада ^{47}Ca Рисунок 3.5 – Разложение двух наложенных пиков полного поглощения ^{47}Sc и ^{199}Au

Данная методика была использована для анализа образцов максовита (шунгита), которые на 35–95 % состояли из углерода, а содержание Ca и Sc не превышало 0.05 и 10^{-4} % соответственно. Низкое содержание Ca и Sc в образцах позволило провести их ИНАА [48]. Для Геологического института РАН (г. Петрозаводск) определено содержание Pt, Au и редкоземельных элементов в образцах максовитов (шунгитов) Карелии, таблица 3.2. Погрешность измерений 20–40 %.

Таблица 3.2 – Содержание Pt и Au максовитах (шунгитах)

Образец	$C_{\text{Pt}} 10^{-7},$ %	$C_{\text{Au}} 10^{-6},$ %	Образец	$C_{\text{Pt}} 10^{-7},$ %	$C_{\text{Au}} 10^{-6},$ %
433	1.8 ± 0.1	8.8 ± 0.9	максовит (Лебящина)	2.6 ± 0.1	5.1 ± 0.3
графитовый сланец	1.7 ± 0.1	8.8 ± 0.8	максовит (Березовец)	8.2 ± 0.6	1.1 ± 0.1
максовитовая инъекция (Тетюгино 1)		2.4 ± 0.3	максовит (Гаржемский наволок)	2.6 ± 0.2	
максовитовая инъекция (Тетюгино 2)		1.7 ± 0.2	антраксолит (Чеболакша 1)		2.2 ± 0.1
максовит с пиритом (Максово)		1.4 ± 0.2	антраксолит (Чеболакша 2)		1.00 ± 0.07
максовит (Максово)		1.14 ± 0.05	максовит (Илем-ручей)	5.6 ± 0.4	2.7 ± 0.2

3.2 Определение Pt, элементов платиновой группы и Au в образцах тагамита и зювита из кратера Карского метеорита

3.2.1 Постановка задачи

Астроблема – кратер, возникший в результате падения большого метеорита на поверхность земли. Таких объектов на поверхности земли немало, например: кратер Одесса

(США) диаметром 168 м; астроблема Дип Бэй (Канада) диаметром 9 км; два метеоритных кратера Клируотер (Канада) диаметром 25 км; Садбери (Канада) диаметром 58 км. Уникальные условия, которые создает взрывная волна от падения метеорита ($T \sim 15000$ °С, $P \sim 5 \cdot 10^6$ атм) приводят к плавлению больших толщ породы. Из расплава формируется ударно метаморфизованная стекловидная (импактная) порода – тагамит. Импактиты имеют уникальный состав, поскольку в нагретых более 1700 °С расплавах в виде мелких вкраплений формируются сульфиды, сульфоарсениды, оксиды или сплавы тяжелых элементов, ЭПГ, РЗЭ. Например, в тагамите встречается купроаурид – естественный сплав золота и меди с примесями элементов платиновой группы и редкоземельных элементов. Так, палладистый купроаурид из Норильского и Талнахского месторождений обогащен платиноидами. В его состав входит Au 62–67.7 %; Cu 9.2–25 %; Ag 0.7–12.8 %; Pd 4.2–8%; Rh 2.5– 4.3 %; Pt 0.9–2 % [49]. Купроаурид из месторождения Карабаш в Челябинской области содержит Au 74.33 %; Cu 20.39 %; Ag 4.49 % [50]. Порода из рудника Виктор на астроблеме Садбери в Канаде содержит металлы платиновой группы в количестве до 100 г/т. Годовой объем добычи на руднике Виктор составляет: Ni – 125000 т, Cu – 150000 т, Ag – 78 т, ЭПГ – 8 т, Au – 2.5 т [49].

Карская астроблема (Карская импактная структура) – это метеоритный кратер на Югорском полуострове, Ямало-Ненецкий автономный округ, Россия. Она имеет 65 км в диаметре, а ее возраст оценивается 70 ± 2 млн лет [51]. Несмотря на удобное расположение, ни Карская астроблема, ни элементный состав импактных пород почти не были исследованы до последнего времени. В последние годы в Институте геологии Уральского отделения РАН начаты работы по изучению минерального и элементного состава тагамитов из Карской импактной структуры [52] с целью обоснования РТ-параметров петрогенеза, минералообразования и рудообразования, обусловленных Карским импактным событием.

Импактиты Карской астроблемы составляют тагамиты (3–5 %), зювиты (20 %) и аллогенные брекчии. Месторождения тагамита расположено в северной части астроблемы в устье реки Кара. Наиболее значительные выходы тагамитов находятся в северной части астроблемы в устье реки Кары в виде пластов мощностью 10–12 м и протяженностью 100 м, а также жилообразные тела мощностью 1–2 м. В юго-восточной части астроблемы, около реки Анарога, тагамиты образуют линзообразные тела. Мощность этих тел 1–2 м, а протяженность 100 м. В 2005–2006 гг. в долине реки Кара, в 300 м южнее устья ручья Тогорея, открыты маломощные (1–10 см) жильные тагамиты. Зювиты, представляющие собой растрескавшиеся под воздействием ударной волны породы Пай-Хойской мишени, и стекло (10–15 %), образовавшееся в процессе импактного события [53], [54], [55], [56], [57]. Тагамиты – массивные импактные расплавленные породы с небольшим количеством миндалинов (пустот) (0.5–2.3 об. % [49]). Тагамиты содержат ограниченное количество (1–20 об. %) фрагментов

исходных пород и их минералов, таких как кварц, ставролит, графит и другие, а также вещество Карского астероида.

Предварительные исследования показали, что в состав тагамита из кратера Карской астроблемы входят: SiO₂ (54.54 % масс), TiO₂ (0.82 % масс), Al₂O₃ (15.55 % масс), Fe₂O₃ (5.35 % масс), CaO (1.97 % масс), MgO (4.12 % масс), MnO (0.062 % масс), Na₂O (3.41 % масс), K₂O (1.04 % масс), P₂O₅ (0.16 % масс), CO₂ (0.3 % масс). Как показали результаты микрозондового анализа, жильный тагамит содержат включения (1–10 мкм) циркона, монацита, апатита, ильменита, рутила, сфена. Минеральный состав тагамита представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Минеральный состав тагамита из кратера Карского метеорита (% масс)
[52]

	циркон	монацит	апатит	ильменит	рутил	сфен
SiO ₂	23.5–32.6	0.0–6.6		1.6–10.5	0.8–3.2	28–29
Al ₂ O ₃		0.0–2.4		1.1–4.9	1.4–2.9	0.8–1.7
ZrO ₂	54.8–64.5					
TiO ₂	0.9			47.1–55.8	72–81	36.9–38.3
Fe ₂ O ₃	0.8–1.2	0.8–0.9	0.7	31.5–42.6	11.6–16.1	0.6–1.2
CaO	0.2–0.3	0.4	52.3	0.2–0.4		25.6–27.9
HfO	0.5–2.5					
P ₂ O ₅		21–29	37.3			
La ₂ O ₃		9.3–21.0				
Ce ₂ O ₃		30.9–35.4				
Pr ₂ O ₃		2.7–4.2				
Nd ₂ O ₃		5.2–13.6				
Sm ₂ O ₃		1.1–1.6				
ThO ₂		0.6–0.8				
CrO			1.04			
V ₂ O ₅				0.9	0.8–1.2	0.7
MgO				3.1–6.1	0.8–2.4	
MnO				0.6–1.0	0.5–0.9	
K ₂ O				0.2	0.2	

ЗАО «ПОЛЯРГЕО» провело отбор и подготовку образцов из кратера Карской астроблемы для оценки обогащения в нижних слоях тагамита Ag, Au, ЭПГ, РЗЭ, Ni, Co, Cr и другими элементами. Карта района и места отбора проб представлены на рисунке 3.6.

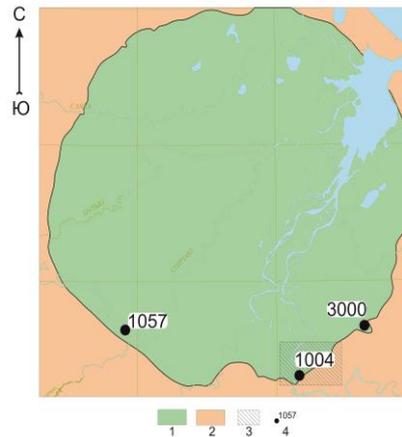


Рисунок 3.6 – Места отбора образцов в кратере Карского метеорита:

1057 – зювит (река Сопчаю); 1004 – зювит (река Кара); 3000 – тагамит (река Анарога).

Условные обозначения: 1 – кратер метеорита; 2 – породы мишени; 3 – участок «Карский»;

4 – точка отбора пробы и ее номер

Предварительный нейтронно-активационный анализ показал, что во всех образцах содержится скандий до 10^{-3} %, кальций до 5 %, титан до 10^{-4} %, железо до 5 %, мышьяк до 10^{-3} %, натрий до 1 %, калий до 2 %. Аналитической линией γ -излучения для количественного определения Pt является линия полного поглощения ^{199}Au с $E_\gamma = 158.4$ кэВ ($T_{1/2} = 3.15$ сут). Изотоп ^{199}Au образуется по реакции радиационного захвата теплового нейтрона ядром ^{198}Pt , в результате которого образуется β -радиоактивный изотоп платины ^{199}Pt . Схема распада ядра ^{199}Pt дана на рисунке 3.7.

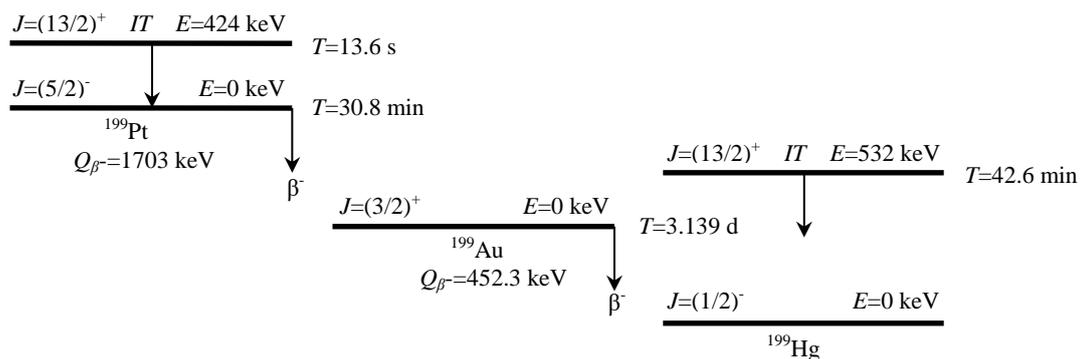


Рисунок 3.7 – Схема распада ядра ^{199}Pt . J^π – суммарный спин и четность энергетического уровня; E – энергия уровня, кэВ; T – период полураспада энергетического уровня; Q_β – полная энергия распада (кэВ), доступная в соответствующем распадном процессе; β^- – бета распад;

IT – метастабильный распад энергетического уровня

Определить платину по данной аналитической линии $E_\gamma = 158.4$ кэВ в геологических образцах, содержащих в большом количестве Ca (до 5 %), Sc (более 10^{-3} %) и Ti (до 10^{-3} %), практически не представляется возможным. При облучении ^{48}Ca в ядерном реакторе по ядерной реакции $(n,2n)$ образуется β -радиоактивный изотоп кальция ^{47}Ca ($T_{1/2} = 4.54$ сут), распадающийся в ^{47}Sc ($T_{1/2} = 3.34$ сут). Изотоп ^{47}Sc имеет линию гамма-излучения с энергией 159.4 кэВ. Ядерная (n,p) реакция на ядре ^{47}Ti производит ^{47}Sc . Аналогичная ситуация складывается и при облучении ^{46}Sc тепловыми нейтронами, в результате чего по (n,γ) реакции радиационного захвата нейтрона образуется все тот же изотоп скандия ^{47}Sc . Пик полного поглощения ^{47}Sc с энергией $E_\gamma = 159.4$ кэВ совпадает с пиком полного поглощения ^{199}Au с энергией $E_\gamma = 158.4$ кэВ в спектре анализируемого образца, если концентрация кальция, скандия и титана больше 10^{-3} % и энергетическое разрешение HPGe детектора гамма-излучения 1.7 кэВ. Кроме того, большое содержание железа в образцах (до 5 %) приводит к тому, что жесткие и интенсивные линии гамма-излучения ^{59}Fe ($T_{1/2} = 44.5$ сут) с энергией 192.3 кэВ, 1099.2 кэВ и 1291.6 кэВ создают интенсивное комптоновское излучение. Комптоновское излучение значительно ухудшает соотношение сигнал-фон при регистрации гамма-излучения определяемых элементов в спектре исследуемого образца. Единственным вариантом определения Pt и улучшения пределов обнаружения Au, Ir, Pd, Re в таких образцах является их радиохимическое отделение от Sc, Ca, Ti и Fe.

3.2.2 Методика инструментального НАА образцов тагамита и зювита

Для расширения круга определяемых элементов был выполнен ИНАА исследуемых образцов. С этой целью образцы облучали нейтронами с разным энергетическим спектром. Дело в том, что основная радиоактивность образца обусловлена ядерными реакциями на тепловых нейтронах. Облучение образца в кадмиевом экране позволяет значительно снизить его общую радиоактивность даже при длительном облучении в течение 1 суток. При этом снижается не только интенсивность отдельных линий γ -излучения от сравнительно долгоживущих радиоактивных изотопов ^{59}Fe ($Q = 1.3$), ^{47}Sc ($Q = 0.44$), $^{47}\text{Ca} \rightarrow ^{47}\text{Sc}$ ($Q = 1.3$), ^{24}Na ($Q = 0.59$), ^{42}K ($Q = 0.97$) но также снижается на 2–3 порядка фон комптоновского излучения, ухудшающего статистику регистрации аналитических линий γ -излучения определяемых элементов. Поскольку Ni активируется с образованием аналитического нуклида ^{58}Co ($E_\gamma = 810.8$ кэВ) нейтронами, энергия которых более 1 МэВ, в этом случае создаются оптимальные условия для его определения. Величина $Q=I_0/\sigma$ для Au равна 15.7; для ^{193}Ir – 19.6; для ^{198}Pt – 17; для ^{185}Re – 15.4.

Для определения элементов по короткоживущим изотопам ($12 \text{ ч} < T_{1/2} < 3 \text{ сут}$) и элементов, имеющих большие сечения активации на тепловых нейтронах, облучение образцов проводили без кадмиевого экрана. Время облучения 2 часа. Время выдержки после облучения 2, 10 и 20 дней.

Образцы сравнения. Для инструментального нейтронно-активационного анализа в качестве образцов сравнения использовали ампулы из высокочистого кварцевого стекла Suprasil фирмы Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG, в которые были запаяны стандартные растворы Pt, Re, Ir, Pd и Au, взятые в объеме 100 мкл. В качестве многоэлементного стандартного образца использовали стандарт МАГАТЭ IAEA-433, который также был запаян в кварцевую ампулу в количестве 30–50 мг.

Методика ИННА. Для определения содержания Ni, Ta, Cs, Gd, Tb, U в образцах их помещали в кадмиевый стакан с крышкой и облучали в течение 24 ч в мокром канале реактора ВВР-М. Толщина стенки кадмиевого стакана 1 мм. Через 40 дней после облучения регистрировали спектры гамма-излучения исследуемых образцов. Содержание никеля определяли по гамма-излучению ^{58}Co с $E_\gamma = 810.8 \text{ кэВ}$. Содержание тантала определяли по линиям гамма-излучения ^{182}Ta ($Q = 33.3$) с энергиями 1221.4 кэВ и 1231.0 кэВ. Содержание Cs определяли по линиям гамма-излучения ^{134}Cs ($Q = 18.5$) с энергиями 604.7 кэВ и 795.8 кэВ. Содержание Gd определяли по линии гамма-излучения ^{159}Gd ($Q = 38.5$) с энергией 363.6 кэВ. Содержание U определяли по линии гамма-излучения $^{239}\text{U} \rightarrow ^{239}\text{Np}$ ($Q = 102.3$) с энергией 277.6 кэВ. Содержание Tb определяли по линии гамма-излучения ^{160}Tb ($Q = 17.9$) с энергией 879.4 кэВ. Содержание Ba определяли по линии гамма-излучения ^{131}Ba ($Q = 23.5$) с энергией 496.3 кэВ. Содержание Br определяли по линии гамма-излучения ^{82}Br ($Q = 19.3$) с энергией 776.5 кэВ. Содержание Sb определяли по линии гамма-излучения ^{122}Sb ($Q = 33$) с энергией 564.2 кэВ. Для определения содержания As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Gd, Hf, K, La, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Tb, Th, Zn, U, Yb, Zr в образцах облучение проводили без кадмиевого экрана в мокром канале реактора ВВР-М в течение 2 часов. Регистрацию спектров гамма-излучения облученных образцов проводили через 2, 10 и 20 дней после окончания облучения. Время регистрации спектров 600–3600 секунд.

3.2.3 Методика радиохимического определения Pt, Re, Pd, Ir и Au в образцах

тагамита и зювита

Реактивы и образцы сравнения. В работе использованы растворы хлористоводородной (HCl), азотной (HNO₃) и фтористоводородной (HF) кислот, которые готовили из концентрированных кислот квалификацией «х.ч.», сильнокислотный катионит **Purolite C100 H**.

Смола Purolite C100 Н – гелевый сильнокислотный катионит в H^+ форме, состоящий из полистирола, сшитого дивинилбензолом (8 %). Функциональная $-SO_3^-$ группа. Размер зерна сорбента 0.3 мм. Радиоактивные метки элементов готовили, растворяя в кислотах навески облученных в реакторе чистых металлов или их соединений.

Растворы Au, Pt, Ir, Re и Pd в царской водке или концентрированных кислотах использовали как образцы сравнения. Для приготовления стандартных растворов Au и Pt брали навески этих металлов весом 10–20 мг и растворяли в 50 мл смеси концентрированных HCl и HNO₃ кислот, взятых в соотношении 3:1 при слабом нагревании для увеличения скорости реакции. Для приготовления стандартных растворов Pt и Ir брали 30 мг платиноиридиевого сплава, содержащего менее 10 % иридия, и растворяли в 50 мл царской водки при слабом нагревании. После растворения металла растворы Au, Pt и Ir выпаривали до удаления паров азотной кислоты. К остатку добавляли дважды по 2 мл концентрированной HCl и выпаривали до влажных солей. Остаток растворяли в 5 мл 0.2 М HCl при нагревании до 50–60 °С и переливали в мерные колбы объемом 100 мл. Затем объем раствора в каждой колбе доводили дистиллированной H₂O до метки [13]. Стандартные растворы Re и Pd готовили в мерных колбах на 100 мл, в которые вносили по 10–30 мг ReO₂ и PdCl₂, добавляли 10 мл концентрированной HCl. После полного растворения навесок ReO₂ и PdCl₂ раствор разбавляли дистиллированной водой до 100 мл. Были приготовлены стандартные растворы, содержащие 0.081 мг/мл Au, 0.203 мг/мл Pt, 0.0124 мг/мл Ir, 0.1 мг/мл Re и 0.15 мг/мл Pd.

Для проведения радиохимического анализа 200 мкл раствора каждого стандартного образца запаивали в кварцевую ампулу и облучали вместе с образцами в реакторе ВВР-М. После облучения ампулы вскрывали и обрабатывали растворы стандартных образцов так же, как образцы исследуемой породы. Для ИНАА стандартные растворы в количестве 100 мкл запаивали в кварцевые ампулы из высокочистого кварцевого стекла HQS (Heraeus Quarzglas GmbH & Co KG) с внутренним диаметром 2 мм и высотой 40 мм. Для измерения концентрации Ag, Al, As, Ba, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Hg, K, La, Li, Lu, Me, Hg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Ru, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, U, V, Yb, Zn, Zr был использован многоэлементный стандартный образец IAEA 433. Стандартный образец IAEA 433 в количестве 30–50 мг также запаивался в кварцевую ампулу из высокочистого кварцевого стекла.

Аппаратура. Гамма-излучение от исследуемых образцов и образцов сравнения регистрировали коаксиальным HPGe детектором *p*-типа GC2018 в комплекте с многоканальным анализатором Lynx (Canberra, USA). В пике полного поглощения ⁶⁰Co с энергией 1332.5 кэВ абсолютная эффективность регистрации детектора составляет 0.020 %, а ПШПВ 1.7 кэВ. Обработку спектров γ -излучения выполнили в пакете программ Genie-2000.

Подготовка образцов. Перед проведением анализа образцы измельчались в электрической мельнице до фракции 10 мкм и высушивались в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 40–45 °С [58]. Для проведения ИНАА образцы и стандарты (30–100 мг) запаивались в ампулы из высокочистого кварцевого стекла. Образцы и стандарты облучали в потоке тепловых нейтронов $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Для проведения радиохимического определения содержания Pt, Re, Ir, Pd и Au в образцах их высушенные, до постоянной массы навески весом 0.3–0.5 г, переносили в керамические тигли и прокаливались при 600 °С в муфельной печи в течение 1 часа для удаления мышьяка и органической составляющей. После остывания образцы запаковывали в алюминиевые конверты. После растворения образца в кислотах органические примеси создают серовато-черный нерастворимый осадок. Этот осадок может сорбировать определяемые элементы. Образцы и стандарты запаивали в большую кварцевую ампулу и облучали в реакторе в общем потоке нейтронов. Типичные значения плотности потока в точке облучения образцов при тепловой мощности реактора 17 МВт: тепловые нейтроны $f_{th} = 7.2 \times 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$; эпитепловые нейтроны $f_{epi} = 3.9 \times 10^{12} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Химическое разложение образцов проводили через сутки после окончания облучения.

Подготовка хроматографических колонок. Катионит Purolite C100 с размером зерна 0.3 мм перед началом использования замачивался в дистиллированной воде в течение 24 часов. Перед использованием катионит в течение 60 минут переводили в H^+ форму 4 М раствором HCl, объем которой составлял шесть объемов катионита. Для хроматографического отделения Au и элементов платиновой группы от Fe, Sc, Ca, Na, Mn, Cr и других благородных металлов использовали стеклянные колонки с внутренним диаметром 15 мм и длиной 20–25 см. Заполнение хроматографических колонок сорбентом осуществляли суспензионным методом [18]. Высота слоя смолы в колонке составляла 10–15 см. Перед использованием через колонку пропускали 3 М раствор HCl в количестве, равном трем объемам смолы, со скоростью 1–2 мл/мин. Затем колонку промывали дистиллированной водой до отсутствия положительной реакции на ионы хлора. Свободный объем колонки определяли по проскоку ^{76}As [18].

Методика радиохимического нейтронно-активационного анализа (РНАА). Облученный образец весом 0.3–0.5 г распаковывали на следующий день после облучения и переносили в чашку из стеклоуглерода. После этого образец в чашке смачивали 0.5 мл дистиллированной воды и добавляли 20 мл концентрированной фтористоводородной кислоты. Чашку закрывали крышкой и выдерживали при температуре 70–80 °С до полного растворения образца. Раствор выпаривали до влажных солей. Если образец полностью не разлагался, добавляли 5 мл HF и проводили повторное разложение. Сухой остаток смачивали 5 мл горячей воды и переносили в колбу из высокочистого кварцевого стекла. Раствор выпаривали до влажных солей и добавляли в колбу 20 мл царской водки. При нагревании до температуры

70 °С получали прозрачный раствор без видимого осадка. Раствор выпаривали до влажных солей при температуре 70 °С. Следы азотной кислоты удаляли многократной обработкой (несколько раз) солей 3 мл концентрированной соляной кислоты с последующим ее упариванием. Остаток в колбе при слабом нагревании до 40 °С растворяли в 2 мл 0.2 М HCl и фильтровали через фильтр «синяя лента». Фильтр промывали 5–10 мл 0.2 М раствора HCl. Степень перевода Au, Pt, Re, Pd и Ir в раствор была измерена по радиоактивности определяемых элементов, которую определяли по спектру гамма-излучения фильтра. Фильтрат вносили в хроматографическую колонку с сорбентом C100. Скорость движения раствора в колонке 0.5 – 0.6 мл/мин. Когда верхний уровень раствора достигал уровня смолы, Pt, Re, Pd, Ir и Au переводили в 35–40 мл элюата 0.2 М раствором соляной кислоты с той же скоростью. Элюат собирали в стеклянный бюкс и регистрировали спектр гамма-излучения радиоактивных изотопов определяемых элементов (^{198}Au , ^{199}Au , ^{186}Re , ^{188}Re , ^{192}Ir , ^{109}Pd) в течение 1 часа. Образцы сравнения обрабатывали аналогичным способом, после чего их спектры гамма-излучения также регистрировались с помощью HPGe детектора.

Метрологическое тестирование методики. Тестирование методики провели по методу добавок. Процедура тестирования включала в себя приготовление трех стандартных растворов, содержащих 0.1376, 0.2104, 0.3072 мг/мл платины, и трех стандартных растворов, содержащих $1.28 \cdot 10^{-5}$, $1.98 \cdot 10^{-5}$, $2.87 \cdot 10^{-5}$ мг/мл иридия. Для тестирования методики в четыре кварцевые пробирки было внесено по 0.3 г образца P932/2. Затем во вторую пробирку добавили по 100 мкл стандартных растворов, содержащих 0.1376 и $1.28 \cdot 10^{-5}$ мг/мл платины и иридия соответственно. В третью пробирку добавили по 100 мкл стандартных растворов, содержащих 0.2104 и $1.98 \cdot 10^{-5}$ мг/мл платины и иридия соответственно. В четвертую пробирку добавили по 100 мкл стандартных растворов, содержащих 0.3072 и $2.87 \cdot 10^{-5}$ мг/мл платины и иридия соответственно. В первую пробирку растворы стандартных растворов не добавлялись. Все навески образца P932/2 из четырех пробирок были облучены в реакторе ВВР-М в течение 2 ч и обработаны согласно вышеизложенной методике. В качестве аналитической линии платины было использовано гамма-излучение ^{199}Au с энергией $E_\gamma = 158.4$ кэВ, а для иридия использовали излучение от ^{192}Ir с энергией $E_\gamma = 316.5$ кэВ. Время регистрации спектров гамма-излучения 1800 секунд. После регистрации спектров γ -излучения образцов были построены графики зависимости интенсивности счета I в пиках полного поглощения Pt 158.3 кэВ и Ir 316.5 кэВ от их количества m , внесенного в навеску (рисунок 3.8 и 3.9). Как видно из рисунков 3.8 и 3.9, экспериментальные данные хорошо описываются линейной зависимостью с погрешностью измерения 2–17 % для платины и 3–20 % для иридия в зависимости от их содержания в образце.

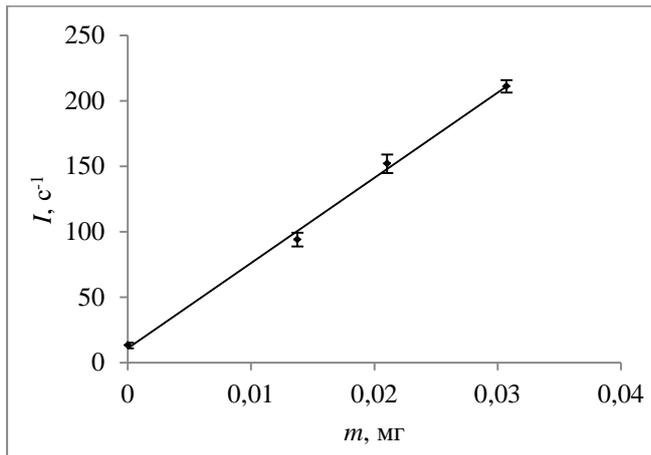


Рисунок 3.8 – Калибровочный график для определения концентрации Pt, $E_{\gamma} = 158.4$ кэВ

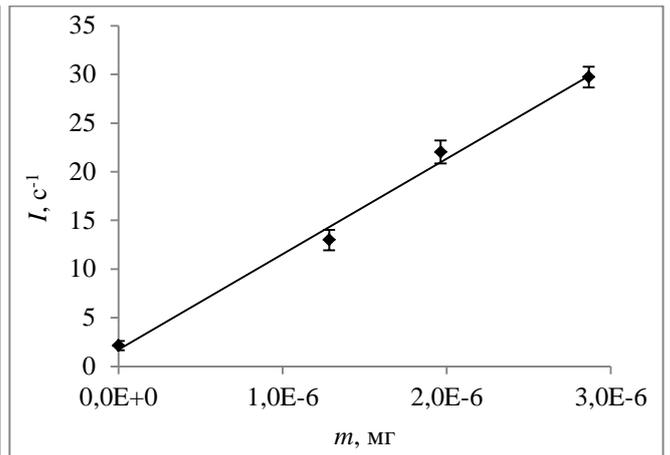


Рисунок 3.9 – Калибровочный график для определения концентрации Ir, $E_{\gamma} = 316.5$ кэВ

3.2.4 Результаты исследования состава тагамита и зювита

Для определения Pt и улучшения пределов обнаружения Au, Re, Pd и Ir необходимо их радиохимическое выделение из образца. Как показали предварительные исследования, методика должна обеспечивать факторы очистки от Sc, Fe и Ca не менее 10^2 , а коэффициенты распределения Au, Pt, Re, Pd и Ir – порядка 1. Измеренные факторы очистки для Sc, Fe, Ca и некоторых других элементов в катионообменной хроматографической системе сильноокислотый катионит Purolite C100 в H^+ форме – 0.2 М HCl даны в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Факторы очистки для системы Purolite C100 в H^+ форме – 0.2 М HCl

Элемент	Фактор очистки	Элемент	Фактор очистки	Элемент	Фактор очистки
Sc	360	Cs	>670	Zn	>150
Fe	250	Rb	>360	Co	40
Ca	1000				

При растворении Au, Pt и Pd в царской водке образуются анионные комплексы $[AuCl_4]^-$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$. Иридий, вероятно, входит в состав образца в виде купроаурида или образует сплавы с Au, Pt, Cu, и Sn. Сплавы иридия и тонкодисперсный иридий растворяются в царской водке [15]. В результате такого растворения образуются анионные комплексы $[IrCl_6]^{2-}$ и $[IrCl_6]^{3-}$. Рений при температуре $600^\circ C$ интенсивно окисляется. При растворении ReO_2 в концентрированной соляной кислоте образуется гекса-хлороренат-анион $[ReCl_6]^{2-}$. К тому же анионные комплексы $[PtF_4]^{2-}$, $[PtF_6]^{2-}$, $[AuF_4]^-$, $[AuF_6]^-$ определяемых элементов могут присутствовать в растворе после проведения процедуры разложения образца в царской водке. Эти анионные комплексы можно отделить в ионообменной хроматографической системе на

основе сильнокислотной катионитной смолы от всех неблагородных металлов. Растворы нужно выпаривать осторожно. Анионные комплексы $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в растворе легко восстанавливаются до металлического состояния и выпадают в осадок при локальном перегреве раствора. При выпаривании солянокислого раствора, содержащего более 70 % рения, с 2 до 1 мл 15 % рения (VII) испаряется [59].

Следовое количество нерастворимого остатка может находиться в тестируемом растворе после растворения образца в HF и царской водке. Количество нерастворенного остатка на фильтре после фильтрации раствора образца была не более 0.5 % от массы образца. Нерастворенный остаток является либо продуктом кислотного разложения органических примесей в образце, либо графитом. Сухой остаток содержал менее 0.1 % Au и ЭПГ от их содержания в образце. Поскольку Ca, Sc, Fe и другие металлы отсутствуют в нерастворенном осадке, пики полного поглощения определяемых элементов могут быть зарегистрированы с требуемой статистической достоверностью в спектре гамма-излучения нерастворенного остатка на фильтре. При изменении концентрации соляной кислоты в диапазоне 0.2–9 М, коэффициенты распределения Re изменялись очень незначительно от 0.97 до 1.14. Коэффициент распределения Au изменяется от 1.3 до 9 при изменении C_{HCl} от 0.2 до 9 М.

Коэффициенты распределения Au, Pt и Re в зависимости от концентрации HCl в системе C100 в H^+ форме – HCl даны на рисунках 3.10а и 3.10б. Коэффициент распределения Pt зависит от концентрации HCl и самой Pt в растворе. При содержании Pt от 0.00083 до 0.0083 ммоль·л⁻¹ и концентрации HCl 0.2 М коэффициент распределения Pt меньше 1.

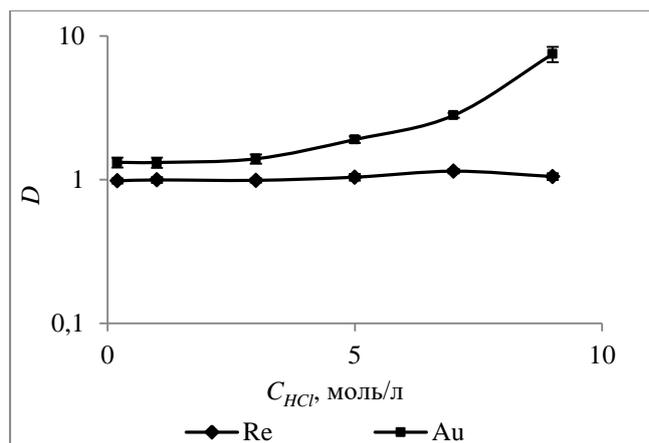


Рисунок 3.10а – Коэффициенты распределения Re и Au в системе C100 в H^+ -форме – HCl

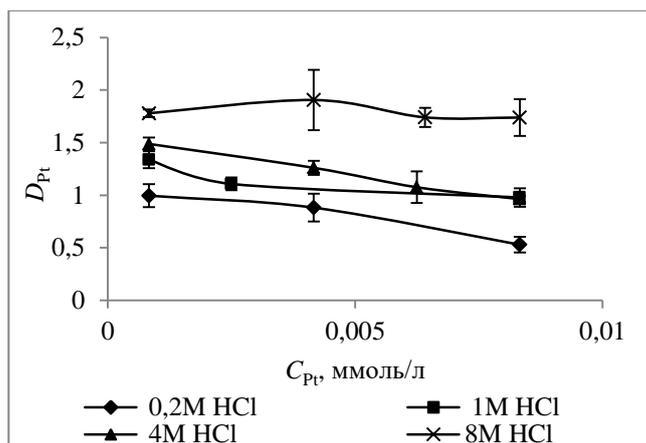


Рисунок 3.10б – Коэффициенты распределения Pt в системе C100 в H^+ -форме – HCl

Как оказалось, система Purolite C100 в H^+ -форме – HCl с большей селективностью отделяет золото от всех неблагородных металлов в диапазоне концентраций соляной кислоты

от 0.2 до 8 М по сравнению с традиционными в таких случаях сильнокислотными катионными смолами Dowex 50W×8 и КУ-2-8. Dowex 50W×8 и КУ-2-8 являются аналогами Purolite C100. Как известно [13], [14], в катионообменных хроматографических системах Dowex-50W×8–HCl и КУ-2-8–HCl коэффициент D для Au равен 10 при 0.2 М HCl. При этом D_{Au} увеличивается до 100 при увеличении концентрации HCl до 4 М, после чего остается неизменным.

Коэффициенты распределения Fe и Sc в данной ионообменной хроматографической системе зависят от концентрации соляной кислоты в ионообменной хроматографической системе Purolite C100 в H^+ форме – HCl. Из таблицы 3.5 видно, что коэффициент распределения D для Fe и Sc изменяется от 1.07 до 1300 и от 4.3 до 460 соответственно при изменении концентрации соляной кислоты от 9 М до 0.2 М. Что касается кальция, то он полностью сорбируется в 3-сантиметровом слое смолы хроматографической колонки и его химический выход почти равен 0. В этих условиях коэффициенты распределения мышьяка и молибдена стремятся к 1. Мышьяк удаляется из образца в процессе его прокаливании при температуре 600 °С вовремя пробоподготовки. Молибден не мешает определению содержания Au, Pt, Re, Pd и Ir, так как содержание молибдена в образцах менее 1 ppm.

Таблица 3.5 – Коэффициенты распределения D матричных элементов в системе C100 в H^+ форме – HCl при разных значениях концентрации соляной кислоты

Элемент	D					
	$C_{HCl}=0.2$ М	$C_{HCl}=1$ М	$C_{HCl}=3$ М	$C_{HCl}=5$ М	$C_{HCl}=7$ М	$C_{HCl}=9$ М
Sm	280±40	120±20	29±4	13.0±0.8	7.7±0.3	3.8±0.2
Cs	14±4	6±1	3.5±0.9	4±1	2.4±0.8	1.9±0.5
Ce	880±60	26±6	7±1	5±1	3.1±0.4	2.9±0.6
U	140±10	68±14	21±3	14±1	9.1±0.7	3.3±0.2
Mo	1.1±0.1	1±0.1	1.1±0.1	1.1±0.1	1±0.1	1±0.2
Fe	1300±200	79±20	5.6±0.7	1.6±0.1	1.3±0.1	1.07±0.07
Th	21±5	12±4	2.9±0.6	2.8±0.5	1.9±0.3	1.7±0.2
Cr(II)	11±3	3.7±0.5	1.5±0.3	1.3±0.2	1.1±0.1	1±0.1
La	400±100	330±90	70±19	19±3	9±1	5.4±0.6
Sb(III)	2.3±0.1	1.41±0.07	1.2±0.1	1.02±0.07	1.2±0.1	1.4±0.1
Sc	460±120	140±30	40±7	10.4±0.9	5.8±0.4	4.3±0.3
As	1.14±0.09	1.17±0.06	1.1±0.1	1.1±0.1	1.4±0.1	1.3±0.1
Co	28±3	20±6	4±1	2.3±0.7	1.6±0.3	1.6±0.3
Na	36±5	7.3±0.3	3.6±0.3	2.4±0.1	2.4±0.1	2.1±0.1
K	39±8	14±1	7±2	5±1	3.2±0.9	1.3±0.3

Данные из таблицы 3.5 согласуются с данными, приведенными в [18], [14] для смол Dowex 50W×8 и КУ-2-8. Исключение составили Th и Fe. Коэффициент распределения тория в системе сильнокислотный катионит (Dowex 50W×8, КУ-2-8) – соляная кислота уменьшается

при увеличении концентрации соляной кислоты. При этом коэффициент D_{Th} достигает значений 10^4 , $5 \cdot 10^3$, 20 и 40 при концентрации соляной кислоты 0.2 М, 1 М, 4 М, 8 М соответственно [18], [14] в хроматографической системе сильноокислый катионит Dowex 50W×8 или КУ-2-8 – соляная кислота. У железа коэффициент D достигает значений 100, 1, 100, 300 при концентрации соляной кислоте 0.2 М, 4 М, 8 М, 9 М соответственно [18], [14]. Коэффициенты распределения для Th и Fe уменьшаются с увеличением концентрации HCl, что, по нашему мнению, происходит из-за образования слабо сорбируемых комплексов Th и Fe.

В спектрах гамма-излучения элюата пики полного поглощения определяемых элементов могут быть точно идентифицированы через несколько минут после элюирования. Пики полного поглощения ^{186}Re (122.64 кэВ, 137.16 кэВ), ^{188}Re (155.04 кэВ), ^{199}Au (158.38 кэВ) и ^{99}Mo (140.47 кэВ) в спектре гамма-излучения элюата даны на рисунке 3.11. Спектр приведен ко времени регистрации 1 секунда. Таким образом, в системе С100 в H^+ форме – 0.2 М HCl создаются оптимальные условия для отделения Au и ЭПГ от Sc, Ca, Fe и других неблагородных металлов.

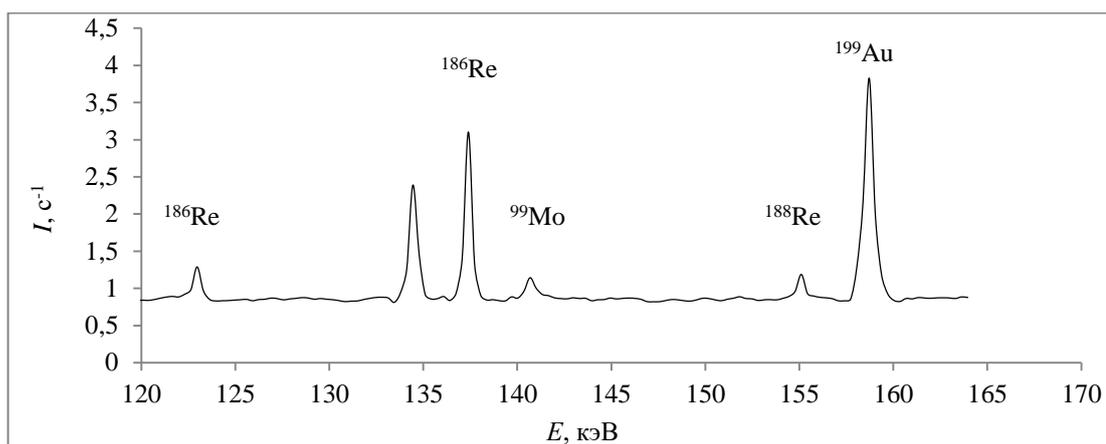


Рисунок 3.11 – Пики полного поглощения ^{186}Re , ^{188}Re , ^{199}Au и ^{99}Mo в спектре γ -излучения элюата от ионообменной хроматографической системы Purolite C100 в H^+ форме – 0.2 М HCl

Для оптимизации объема элюата были получены кривые элюирования для Au, Pt, Re, Pd и Ir в хроматографической системе сильноокислый катионит Purolite C100 в H^+ форме – 0.2 М HCl. С этой целью было взято по 200 мкл стандартных растворов золота (81 мкг/мл), платины (203 мкг/мл), иридия (12.4 мкг/мл), рения (100 мкг/мл), палладия (150 мкг/мл) и в присутствии 100 мг необлученного образца переведены, согласно выше изложенной методике, в 2 мл 0.2 М соляной кислоты. На рисунке 3.12 приведены кривые элюирования Au, Pt, Re, Pd и Ir в хроматографической системе сильноокислый катионит Purolite C100 в H^+ форме – 0.2 М HCl, полученные в присутствии 100 мг необлученного образца.

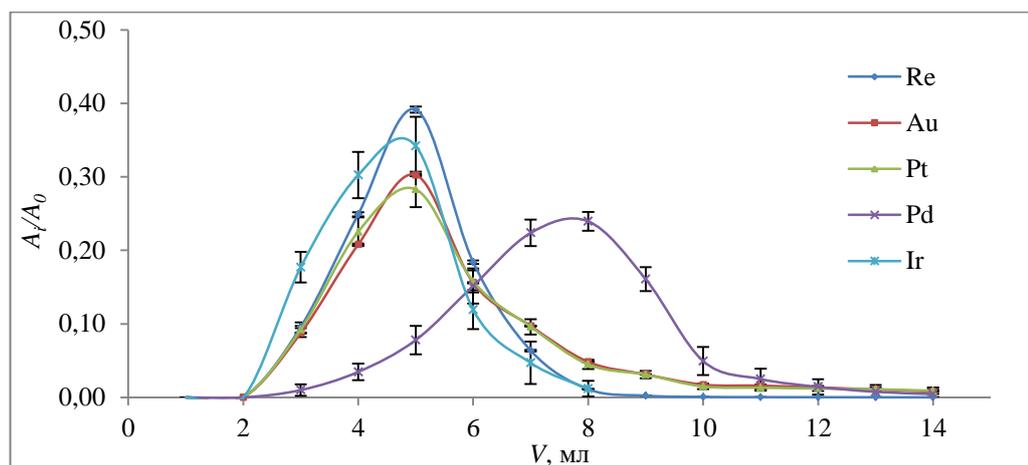


Рисунок 3.12 – Кривые элюирования Au, Pt, Re, Pd, Ir в системе C100–0.2 М HCl

Скорость элюирования 0.5 мл/мин. На рисунке 3.12 видно, что основная масса Au, Pt, Re, Pd и Ir элюируется в первых 20 мл элюента. На рисунке приняты обозначения: A_0 и A_i – радиоактивности элемента в исходном растворе и в i -й аликвоте элюата ($V_i = 1$ мл), V – объем элюата. Оптимальную высоту слоя сорбента определили по профилю распределения по длине колонки L осажденных на смоле радионуклидов матричных элементов (рисунок 3.13).

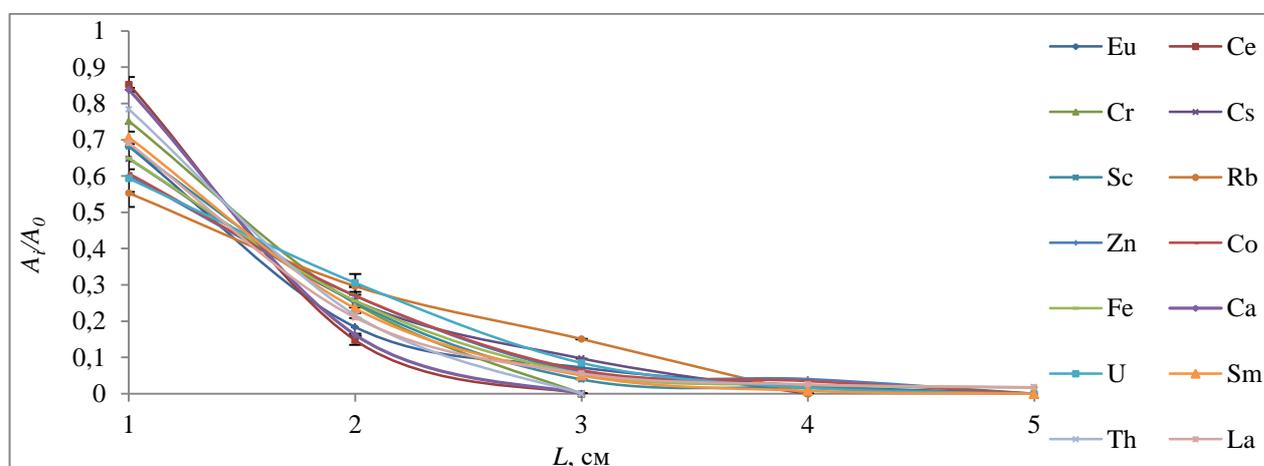


Рисунок 3.13 – Распределение элементов по колонке в системе C100–0.2 М HCl

Матричные элементы задерживаются в первых 4–6 см хроматографической колонки. На рисунке приняты обозначения: A_0 и A_i – радиоактивности элемента в исходном растворе и в i -ом слое смолы, толщина слоя 1 см. Химические выходы (ХВ) Au, Pt, Re, Pd и Ir, определенные в системе C100–0.2 М HCl методом введено–найдено, близки к 100 %. Для элюента и элюата объемом 5 и 25 мл химические выходы по Au, Pt и Ir составили 88.6, 88.8 и 98 %, а по Re и Pd 95.9 и 96.7 % соответственно. Следовательно, элюат в объеме 40–50 мл обеспечит полное выделение Au, Pt, Ir Re и Pd из образца массой 100 мг. В качестве примера, концентрации Pt,

Re, Ir, и Au в образцах зювита и тагамита из кратера Карской астроблемы, которые были определены с помощью методики РНАА, даны в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Концентрации Pt, Re, Ir, и Au в образцах, измеренные с помощью РНАА

Образец	C_{Pt} , % масс	C_{Re} , % масс	C_{Ir} , % масс	C_{Au} , % масс
Зювит 1057	$(3.1 \pm 0.9) \cdot 10^{-6}$	$(3.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	$(3.2 \pm 0.8) \cdot 10^{-7}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-9}$
Зювит 1004	$(10 \pm 2) \cdot 10^{-6}$		$(8 \pm 2) \cdot 10^{-8}$	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$
Тагамит 3000		$(4.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$(2.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-8}$	$(9.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$

Методика позволила определить 28 элементов в интервале концентраций от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^0$ % масс с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-8}$ %. Результаты анализа тагамита и зювита из кратера Карской астроблемы и пределы обнаружения элементов приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты ИНАА пород Карской астроблемы

Тип элемента	Элемент	РН	E_γ , кэВ	γ -абн, %	$T_{1/2}$, сут	C, % мас зювит (1057)	C, % мас зювит (1004)	C, % мас тагомит (3000)	ПО, % мас
Щелочные металлы	Na	²⁴ Na	1368.63	99.99	0.62	1.24±0.01	2.51±2·10 ⁻²	1.87±1·10 ⁻²	6·10 ⁻⁶
	K	⁴² K	1524.60	18.08	0.52	1.9±0.01	1.5±3·10 ⁻²	1.71±2·10 ⁻²	1·10 ⁻⁴
	Rb	⁸⁶ Rb	1077.00	8.64	18.63	6·10 ⁻³ ±1·10 ⁻³	4.9·10 ⁻³ ±8·10 ⁻⁴		5·10 ⁻⁴
	Cs	¹³⁴ Cs	604.72	97.62	754.20	1.2·10 ⁻⁴ ±1·10 ⁻⁵	6.1·10 ⁻⁴ ±2·10 ⁻⁵	4.0·10 ⁻⁴ ±4·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵
Щелочноземельные металлы	Sr	⁸⁵ Sr	514.01	95.71	64.84	2.9·10 ⁻² ±1·10 ⁻³	2·10 ⁻² ±2·10 ⁻³	3.4·10 ⁻² ±2·10 ⁻³	7·10 ⁻⁴
	Ba	¹³¹ Ba	496.32	48.00	11.50	7.2·10 ⁻² ±2·10 ⁻³	5·10 ⁻² ±3·10 ⁻³	6·10 ⁻² ±3·10 ⁻³	4·10 ⁻⁴
Переходные металлы	Sc	⁴⁶ Sc	889.28	99.98	83.79	3.3·10 ⁻⁴ ±1·10 ⁻⁵	1.71·10 ⁻³ ±2·10 ⁻⁵	2.15·10 ⁻³ ±1·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁵
	Cr	⁵¹ Cr	320.08	9.91	27.70	2.19·10 ⁻³ ±4·10 ⁻⁵	3.19·10 ⁻² ±3·10 ⁻⁴	2.23·10 ⁻² ±2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵
	Fe	⁵⁹ Fe	1099.25	56.50	44.50	7.6·10 ⁻¹ ±2·10 ⁻²	5.51±5·10 ⁻²	5.4±4·10 ⁻²	5·10 ⁻⁸
	Co	⁶⁰ Co	1173.23	99.85	1925.00	6·10 ⁻⁴ ±1·10 ⁻⁵	2.01·10 ⁻³ ±2·10 ⁻⁵	2.74·10 ⁻³ ±2·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁸
	Ni	⁵⁸ Co	810.80	68.27	70.80	2.1·10 ⁻³ ±6·10 ⁻⁴	1.3·10 ⁻² ±2·10 ⁻³	1.4·10 ⁻² ±2·10 ⁻³	3·10 ⁻⁵
	Zn	⁶⁵ Zn	1115.54	50.60	244.30	2.67·10 ⁻² ±3·10 ⁻⁴	1.3·10 ⁻² ±2·10 ⁻³		1·10 ⁻⁴
	Zr	⁹⁷ Zr	756.70	54.50	0.70	2.00·10 ⁻² ±8·10 ⁻⁴		1.16·10 ⁻² ±3·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴
	Lu	¹⁷⁷ Lu	208.37	10.36	6.73	2.1·10 ⁻⁵ ±1·10 ⁻⁶	3.7·10 ⁻⁵ ±2·10 ⁻⁶	4.8·10 ⁻⁵ ±2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁷
	Hf	¹⁸¹ Hf	482.18	80.50	42.39	9.2·10 ⁻⁴ ±2·10 ⁻⁵	3.4·10 ⁻⁴ ±2·10 ⁻⁵	5.1·10 ⁻⁴ ±2·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁶
	Ta	¹⁸² Ta	1189.05	16.23	114.40			1.6·10 ⁻⁵ ±1·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁶
Лантаноиды	La	¹⁴⁰ La	1596.21	95.40	1.68	3·10 ⁻⁵ ±3·10 ⁻⁶	6.9·10 ⁻⁵ ±5·10 ⁻⁶	6.9·10 ⁻⁵ ±6·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁷
	Ce	¹⁴¹ Ce	145.44	48.29	32.50	1.37·10 ⁻³ ±4·10 ⁻⁵	1.8·10 ⁻³ ±5·10 ⁻⁵	2.33·10 ⁻³ ±5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁷
	Nd	¹⁴⁷ Nd	91.11	28.08	10.98	2.85·10 ⁻³ ±2·10 ⁻⁵	4.75·10 ⁻³ ±4·10 ⁻⁵	5.04·10 ⁻³ ±4·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁷
	Eu	¹⁵⁴ Eu	344.28	26.56	4944.00	1.30·10 ⁻³ ±1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³ ±2·10 ⁻⁴	2.5·10 ⁻³ ±4·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵
	Gd	¹⁵³ Gd	97.43	27.60	1.93	6.7·10 ⁻⁵ ±4·10 ⁻⁶	1.38·10 ⁻⁴ ±7·10 ⁻⁶	1.5·10 ⁻⁴ ±1·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁷
	Tb	¹⁶⁰ Tb	298.58	26.13	72.30	1.9·10 ⁻⁴ ±3·10 ⁻⁵		5.8·10 ⁻⁴ ±6·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵
	Yb	¹⁷⁷ Yb	197.96	35.93	32.03	8.6·10 ⁻⁵ ±3·10 ⁻⁶	7.1·10 ⁻⁵ ±4·10 ⁻⁶	9.7·10 ⁻⁵ ±6·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁷
	Актиноиды	Th	²³³ Th	311.90	38.50	26.97	5.2·10 ⁻⁴ ±2·10 ⁻⁵	2.1·10 ⁻⁴ ±2·10 ⁻⁵	2.4·10 ⁻⁴ ±1·10 ⁻⁵
	U	²³⁹ U	106.12	26.30	2.36	3.2·10 ⁻⁴ ±3·10 ⁻⁵	4.4·10 ⁻⁴ ±6·10 ⁻⁵	7.8·10 ⁻⁴ ±5·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁶
Металлы	Sb	¹²⁴ Sb	602.73	97.79	60.20	1.6·10 ⁻⁴ ±1·10 ⁻⁵	2.1·10 ⁻⁴ ±2·10 ⁻⁵	3.4·10 ⁻⁴ ±2·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁶
Неметаллы	As	⁷⁶ As	559.10	45.00	1.08	5.9·10 ⁻⁵ ±2·10 ⁻⁶	4.8·10 ⁻⁵ ±4·10 ⁻⁶	7.9·10 ⁻⁵ ±5·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁷
	Br	⁸² Br	554.35	71.06	1.47	6.1·10 ⁻⁴ ±1·10 ⁻⁵	8.6·10 ⁻⁴ ±1·10 ⁻⁵	1.12·10 ⁻³ ±1·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁶

В таблице 3.7 представлены радиоактивные нуклиды (РН), энергия основной линии гамма-излучения (E_γ), выход гамма-излучения ($\gamma\text{-abn}$) по этой линии на один распад дочернего ядра, период полураспада ($T_{1/2}$) аналитического радионуклида, концентрация определяемого элемента (C) и ее ошибка (dC).

В работе изучено поведение Au, Pt, Ir, Re, Pd и других благородных металлов в катионообменной хроматографической системе Purolite C100 в H^+ форме – HCl . Измерены коэффициенты распределения для Au, Pt, Re, построены кривые элюирования для Au, Pt, Ir, Re, Pd и профили распределения по длине хроматографической колонки матричных элементов в катионообменной хроматографической системе Purolite C100 в H^+ форме – 0.2 M HCl . Определены оптимальные условия отделения Au, Pt, Ir, Re, Pd от La+Ln, Cr, Sc, Rb, Zn, Co, Fe, Ca, U, Th. Комбинация инструментального и радиохимического нейтронно-активационного анализов позволила определить в образцах содержание 32 элементов с пределами обнаружения на уровне $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-9} \%$ масс и погрешностью измерения 3–25 %.

С помощью данной методики был проведен сравнительный анализ образцов сланцевых пород БП50 – БП53, БП58, БП59 из района, находящегося на расстоянии 50 км от места падения Карского метеорита, и образцов зювита 31, 33 и тагамита ТК1, отобранных непосредственно в кратере, возникшем в месте падения метеорита. Образцы БП50 – БП53, БП58, БП59 представляют собой породу с первоначальным элементным составом, которая еще не подверглась ударному воздействию метеорита. Результаты элементного анализа этих образцов представлены на рисунках 3.14 и 3.15, из которых видно, что элементный состав исследуемых образцов подчиняется распределению элементов в земной коре.

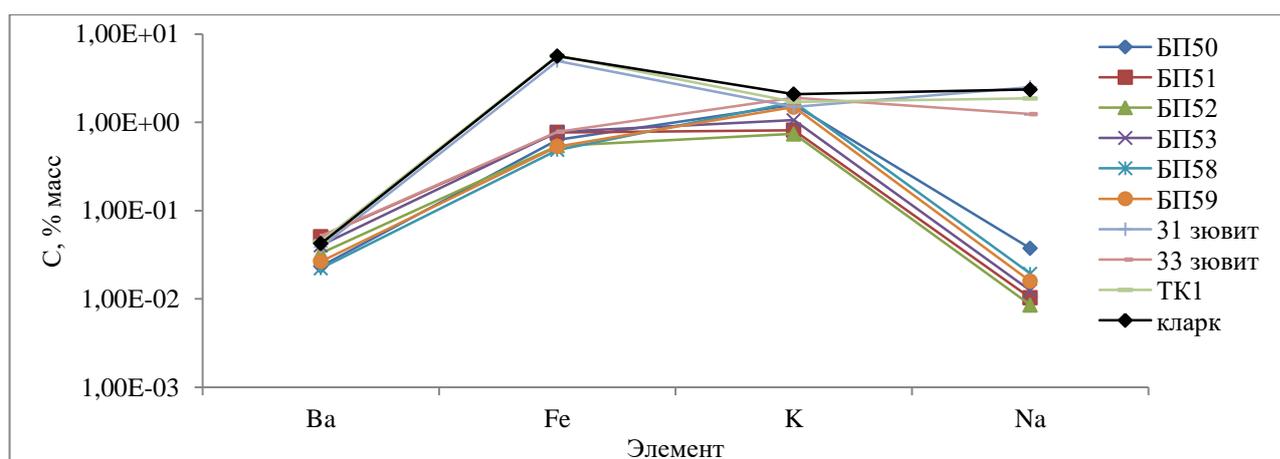


Рисунок 3.14 – Содержание Ba, Fe, K и Na в образцах из района Карской астроблемы.

Обозначения: БП50 – БП53, БП58, БП59 – сланцевые породы, не подвергшиеся ударному воздействию метеорита; 31, 33 – зювит из кратера на месте падения метеорита; ТК1 – тагамит из кратера метеорита

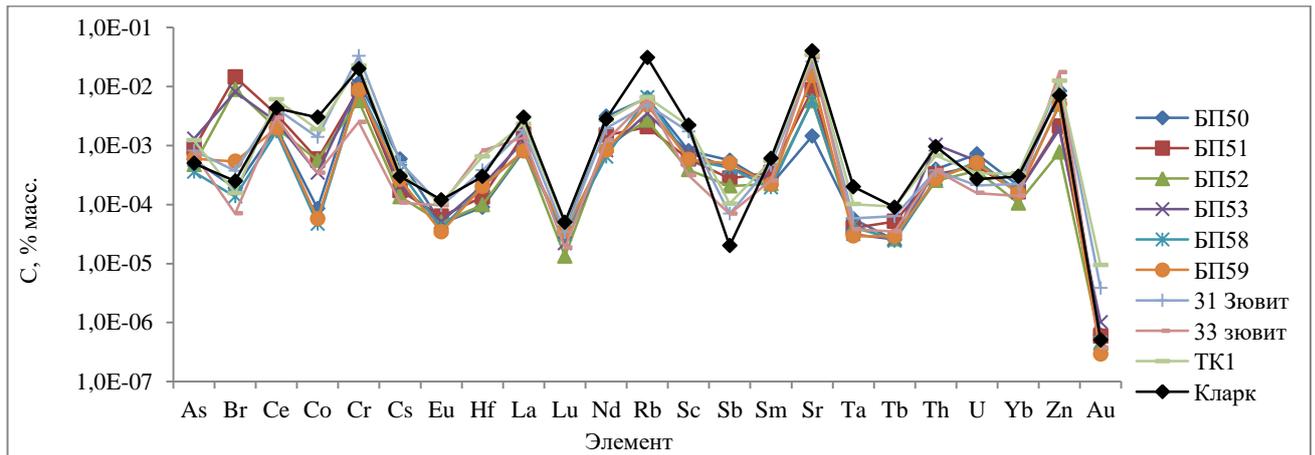


Рисунок 3.15 – Содержание элементов в образцах породы из района Карской астроблемы, не подвергшихся ударному воздействию, и из кратера метеорита

Для того чтобы оценить степень гравитационного аккумуляирования элементов в расплавах, возникших в момент падения метеорита, на рисунке 3.16 приведено отношение C_i/C_{0i} для некоторых элементов. Величина C_i – содержание i -го элемента в тагамите (образец из кратера), а C_{0i} – содержание i -го элемента в образцах исходной породы (сланцы) БП50–БП53, БП58, БП59, которые не были подвергнуты ударному воздействию метеорита. Образцы исходной породы были отобраны на расстоянии 50 км от края кратера. Другими словами, величина отношения C_i/C_{0i} представляет собой содержание i -го элемента в тагамите, выраженная в единицах содержания этого элемента в образцах БП50–БП53, БП58, БП59.

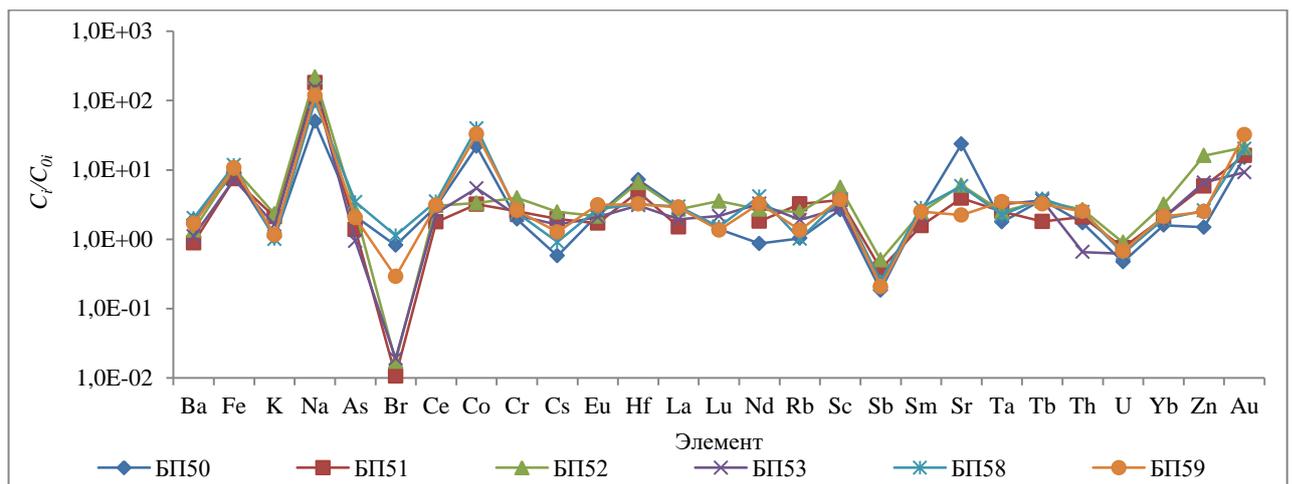


Рисунок 3.16 – Гравитационное аккумуляирование элементов в расплаве тагамита, образовавшегося вследствие падения Карского метеорита

Из рисунка 3.16 видно, что величина отношения C_i/C_{0i} для большинства элементов больше 1. Из этого следует вывод, что для этих элементов прошел процесс гравитационного

аккумуляции в процессе формирования кратера сразу после падения метеорита. Величина отношения C_i/C_{0i} для Au в образцах БП50–БП53, БП58, БП59 изменяется в пределах от 9 до 32. Повышенное содержание Co, Zn, Fe и Na в тагамите, скорее всего, связано с метеоритным веществом. Исключение составили Вг и Sb, для которых величина отношения C_i/C_{0i} составляет $n \times 10^{-2}$ и 3×10^{-1} соответственно. Это, видимо, связано с тем, что бром, оксид сурьмы (III) и галогениды сурьмы являются летучими веществами. Температура кипения Вг всего +59.2 °С. Бром и галогениды Sb испарились в момент образования метеоритного кратера.

Публикации результатов работы:

Зиновьев В.Г., Егоров А.И., Митропольский И.А., Шуляк Г.И.. Инструментальное и радиохимическое нейтронно-активационное определение Pt, Pd, Re, Ir, Au и других элементов в геологических образцах Карской астроблемы // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Техническая физика и автоматизация». РОСАТОМ, НИИТФА, 2015. Выпуск 71. С. 49–65.

Zinovyev V.G., Egorov A.I., Shulyak G.I. Neutron activation analysis of the tagamite and suevite from the Kara astrobleme // J Radioanal Nucl Chem. 2016. V. 307, issue 2. P. 1315–1324.

3.3 Радиохимическое определение Pt, Re, Ir, Au и других элементов в кварц-адулярных жилах Милоградовского эпитегрмального Au-Ag месторождения

Поток быстро поднимающихся гидротермальных вод резко изменяет свой состав на глубине порядка одного километра от земной поверхности. Эти изменения обусловлены кипением гидротермальных вод, которое связано с резким падением давления. Процесс кипения способствует осаждению бисульфидных комплексных соединений металлов, таких как Au и Ag. Кипение и быстрое охлаждение также приводит к отложению жильного кварца, адуляра и пластинчатого кальцита. В результате создаются оптимальные эпитегрмальные условия рудоотложения [60]. Окислительный потенциал и фугитивность серы в гидротермальных водах, которые отлагают сульфиды [61], определяют продукты рудной золото-серебряной минерализации (химическую форму и концентрацию в которой Au и Ag находится в руде). Высокосульфидные Au-Ag месторождения в основном представлены породами среднего известково-щелочного состава, в отличие от кислых пород, которые связаны с низкосульфидными месторождениями (таблица 3.8).

Южная и восточная части Сихотэ-Алинского вулканического пояса расположены вдоль берега Японского моря и сложены из вулканических пород. Длина пояса 900 км, ширина 10–60 км. Большая вулканическая активность в поздний меловой период сформировала ряд Au-Ag месторождений эпитегрмального происхождения. Все месторождения представлены флюорит-

кварцевыми, кварцевыми, адулярными, адуляр-кварцевыми жилами с включениями самородного Au, аргентита Ag_2S и прустита (см. таблицу 3.9).

Таблица 3.8 – Признаки высокосульфидных и низкосульфидных месторождений

Глубина	Низкосульфидные [62], [63], [64], [65], [66], [67]			Высокосульфидные	
	0–300 м	300–800 м	<500 м	500–1000 м	>1000 м
Форма месторождения	Жила, рой жил, рассеянные руды	Жила, брекчии, рассеянные руды	рассеянные руды, брекчии, прожилки	Жилы массивных сульфидов, брекчии	рассеянные руды, брекчии, прожилки
Жильный минерал	Адуляр – халцедон – иллит – кальцит	Кварц – адуляр – карбонат – родонит	Алуниит, барит, каолинит	Ангидрит, каолинит, диксит	Серицит, пиррофиллит
Сульфиды	Циннабарит, стибнит; серный колчедан, сульфосоли Se, Fe_nS_{n+1}	Пирит-Au-Ag сульфиды / сульфосоли, цинковая обманка, свинцовая руда, медный колчедан	Энаргит / люционит, ковеллит, серный колчедан	Энаргит / люционит, медный колчедан, сульфоантимонит меди / теннантит $A_{12}X_4S_{13}$, цинковая обманка	Борнит, Cu_9S_5 , халькоцит, ковеллит
Металлы	Au-Ag-As-Sb-Se-Hg-Tl (Au, Ag 0.1–1%), полиметаллы	Au-Ag-Pb-Zn, Ba, Mn, Se (Au, Ag 2–10%), полиметаллы,	Au-Ag, Cu, Hg	Cu-Au-Ag-Bi-Te-Sn	Cu-Au
Пример месторождения	Маклаулин, Мидас, Раунд Монтейн	Комсток, Тонопах, Крид, Касапалка	Пуэбло, Янаоча, Виехо	Эль Индио, Лепанто, Чанкайши	Бисби, ММ, Чуквикамата

Таблица 3.9 – Месторождения Сихотэ-Алинского вулканического пояса

Месторождение	Характеристика рудного тела	Содержание Au и Ag
Ягодное	серицит-гидрослюдистые метасоматиты, кварц-хлорит-серицитовые метасоматиты, гидрослюдисто-хлорит-серицитовые метасоматиты	Au 3.1 г/т Ag 47.5 г/т [68]
Приморское	Кварцевые жилы с эпитемальным золото-серебряным оруденением.	Au 7.3 г/т Ag 153.3 г/т [68]
Салют	Кварцевые и флюорит-кварцевые жилы с адуляр-кварцевыми метасоматитами.	Au 2.28 г/т, Ag 323 г/т [69]
Таежное	Адуляр-кварц-карбонатная порода с вкраплениями сульфидов (1–2%)	Au 0.21–0.60 г/т Ag 270–720 г/т [70]
Майское	Кварцевые и адуляр-кварцевые брекчии местами переходящие в кварцевые жилы.	Au 6 г/т, Ag 337 г/т. Примеси ЭПГ [69]
Милоградовское	Экструзивные и дайковые образования, кварцевые и адуляр-кварцевые жилы.	Au 0.16–16 г/т, Ag 131–489 г/т. [71]
Криничное	Кварцевые жилы.	Au 4.7 г/т. [68]
Прогресс	Кварцевые жилы.	Au 0.1–556 г/т. [68]
Аскольд	Минерализованные тектонические зоны и оперяющие их кварцевые жилы.	Au 2.5–6.4 г/т [69]

Платина и элементы платиновой группы в месторождениях геотермального происхождения отсутствуют. В настоящее время платиновое оруднение выявлено только у трех эпитеермальных месторождений: Чудное (приполярный Урал) [72], Майское (Приморский край) [73], [74] и месторождение Ватерберг (Южная Африка) [75]. Основные минералы эпитеермальных месторождений Сихотэ-Алинского вулканического пояса и содержание в них Au и Ag приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Состав минералов благородных металлов Майского месторождения (% масс)

Минерал	Au	Ag	Pt	As	Sb	S	Se	Cu	Fe	Zn
Электрум	40.96	53.46								
Кюстелит	32.09	68.38								
Науманит		76.39				2.45	20.07	0.24		
Фрейбергит		35.26			27.26	19.35		13.04	3.67	1.69
Пираргирит		61.24			21.61	16.29	1.02	0.19		
Стефанит		68.84			16.33	14.65				
Акантит		85.32				13.73		0.01	0.09	
Бертьерит		59.11			30.51				11.69	
Кераргирит		61.19								
Сперрилит			58.69	42.57						

Компания ЗАО «Приморзолото» начала работы по выявлению платинового оруднения в образцах руды из Милоградовского золото-серебряного месторождения (Дальний Восток, Приморский край). Милоградовское месторождение, как и Майское, является эпитеермальным золото-серебряным месторождением. Рудные тела Милоградовского месторождения представлены адуляр-кварцевыми жильными и прожилковыми зонами. Для большей точности определения элементного состава образцов адуляр-кварцевых жил был проведен межлабораторный сравнительный анализ образцов.

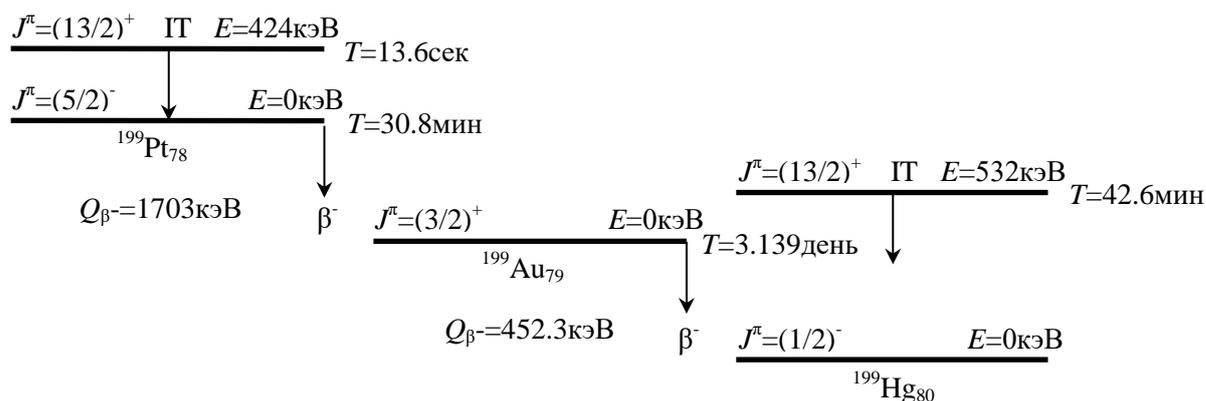
В 2012 и начале 2013 г. в лаборатории ФГУП «Дальгеофизика» были проведены спектрозональный и пробирный анализы образцов, в 2013–2015 гг. в Геологическом институте ДВО РАН было проведено оптическое изучение шлифов и аншлифов, а также определение минерального состава и содержаний драгметаллов. Исследования проводились с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентген-флуоресцентного и пробирного анализов. В Воронежском государственном университете, в ФГБУ ИГЕМ РАН (Москва) и в нашем институте (ФГБУ ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт») был проведен нейтронно-активационный анализ образцов. Объектом исследования были бороздовые пробы из двух жильных зон месторождения: «Карлик» и «Южная». Эти зоны расположены на расстоянии

120–150 метров друг от друга и имеют одинаковое северо-восточное простирание и сопоставимую мощность. Их связь друг с другом, в виде прожилковых зон, не зафиксирована. Отбор проб проведен ФГУП «Дальгеофизика», Хабаровск. Минеральный состав и потери при прокаливании (ППП) образцов жильных зон «Карлик» и «Южная» Милоградовского золото-серебряного месторождения были определены в Геологическом институте ДВО РАН и приведены в таблице 3.11 [74]. Кроме того, в рудной зоне «Ось» была зафиксирована минералогическая находка самородной платины и палладия.

Таблица 3.11 – Минеральный состав жильных зон «Карлик» и «Южная», % масс [74]

Образец		ППП	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S
582-28-12	Карлик	2.36	0.64	0.34	10.87	79.43	3.13	0.04	0.22	0.255	2.21	0.06	<0.02
582-29-12		0.49	0.11	0.13	2.19	95.61	0.53	0.04	0.03	0.029	0.74	0.03	<0.02
583-15-12		1.71	0.44	0.3	8.16	84.76	2.2	0.4	0.22	0.039	1.57	0.03	<0.02
583-16-12		1.87	0.92	0.35	8.1	83.23	2.56	0.22	0.27	0.069	2.29	0.05	<0.02
583-65-12	Южная	1.83	2.53	0.84	12.18	73.38	3.64	0.79	0.33	0.503	3.37	0.09	<0.02
583-66-12*		3.8	1.64	0.89	9.98	71.85	2.79	2.6	0.23	1.194	3.13	0.07	0.02
583-66-13		3.54	1.44	0.9	10.12	71.77	2.8	2.6	0.23	1.232	3.48	0.08	0.02
583-67-13		2.64	1.45	1.03	10.57	71.74	3.5	1.03	0.24	1.18	3.84	0.08	0.04
583-80-12*		5.9	0.43	0.73	6.22	74.23	2.31	5.48	0.06	1.132	1.46	0.03	0.03
583-80-13		5.46	0.44	0.8	6.36	73.62	2.3	5.7	0.06	1.143	2.03	0.03	0.04

Для измерения концентраций Au, Ag а также для нахождения содержания Pt и элементов платиновой группы мы провели инструментальный и радиохимический анализы образцов кварц-адулярных жил «Карлик» и «Южная». Предварительный нейтронно-активационный анализ показал, что во всех образцах содержится скандий ($3 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-4} \%$), титан ($5 \cdot 10^{-2} - 0.1 \%$) и кальций (0.02–2 %). Аналитической линией гамма-излучения для количественного определения Pt является линия полного поглощения ^{199}Au с $E_{\gamma} = 158.4$ кэВ ($T_{1/2} = 3.15$ сут). Изотоп ^{199}Au образуется по реакции радиационного захвата теплового нейтрона ядром ^{198}Pt , в результате которой образуется β -радиоактивный изотоп платины ^{199}Pt . Схема распада ядра ^{199}Pt представлена на рисунке 3.17 (Обозначения: J^{π} – спин и четность уровня, E – энергия уровня, T – период полураспада уровня, Q_{β} – энергия перехода с основного уровня распадающегося ядра на основной уровень остаточного ядра, β – бета-распад, IT – распад метастабильного уровня).

Рисунок 3.17 – Схема распада ^{199}Pt

Определить платину, особенно при низком ее содержании, по данной аналитической линии $E_\gamma = 158.4 \text{ кэВ}$ в геологических образцах, содержащих в большом количестве Ca, Ti и Sc, почти не представляется возможным. При облучении ^{48}Ca в ядерном реакторе по ядерной реакции $(n,2n)$ образуется β -радиоактивный изотоп кальция ^{47}Ca ($T_{1/2} = 4.54$ суток), распадающийся в ^{47}Sc ($T_{1/2} = 3.34$ суток). Линия гамма-излучения ^{47}Sc с энергией 159.4 кэВ при большом содержании кальция в образце и энергетическом разрешении HPGe детектора гамма-излучения 1.7 кэВ почти не разрешается с линией платины. Аналогичная ситуация складывается и при облучении ^{46}Sc тепловыми нейтронами, в результате чего по (n,γ) реакции радиационного захвата нейтрона образуется ^{47}Sc . При захвате нейтрона ядром ^{47}Ti по (n,p) реакции образуется все тот же изотоп скандия ^{47}Sc . Кроме того, образцы содержат большое количество Fe ($0.6\text{--}2.9 \%$ масс), Ag ($1.7 \cdot 10^{-4}\text{--}5.8 \cdot 10^{-2} \%$ масс), As ($3.1 \cdot 10^{-4}\text{--}2.3 \cdot 10^{-3} \%$ масс), Na ($5 \cdot 10^{-2}\text{--}2 \%$ масс), K ($3.3 \cdot 10^{-1}\text{--}3 \%$ масс) и W ($4 \cdot 10^{-4}\text{--}6.44 \cdot 10^{-2} \%$ масс). Жесткое и интенсивное гамма-излучение этих элементов создает комптоновский фон в спектре анализируемого образца. Интенсивный комптоновский фон значительно ухудшает соотношение сигнал–фон при регистрации слабых пиков определяемых элементов в спектре гамма-излучения исследуемого образца. Единственным вариантом определения Pt в этом случае является ее радиохимическое концентрирование и отделение от Ag, Sc, Ca, Ti, Fe, K, Na и W.

Реактивы и образцы сравнения. В работе использованы растворы хлористоводородной (HCl), азотной (HNO₃) и фтористоводородной (HF) кислот квалификации «х.ч.». Радиоактивные метки аналитических радионуклидов готовили из облученных в реакторе ВВР-М навесок чистых металлов или их солей.

В работе растворы Au, Pt, Ir, Re и Pd в царской водке или концентрированных кислотах использовали как образцы сравнения. Для приготовления стандартных растворов Au (III) и Pd (II, IV) брали навески этих металлов весом $5\text{--}10 \text{ мг}$ и растворяли в 50 мл смеси концентрированных кислот HCl и HNO₃, взятых в соотношении 3:1 при слабом нагревании для

увеличения скорости реакции. Для приготовления стандартных растворов Pt (II, IV) и Ir (III, IV) брали 30 мг платиноиридиевого сплава, содержащего менее 10 % Ir, и растворяли в 50 мл царской водки при слабом нагревании [76]. После растворения металла растворы выпаривали до удаления паров HNO_3 . К остатку дважды добавляли по 2 мл концентрированной HCl и выпаривали до влажных солей. Остаток растворяли в 5 мл 0.2 М HCl при температуре 40–50 °С. Растворы переливали в мерные колбы и доводили объем раствора водой до 100 мл. Стандартный раствор ренийевой кислоты был приготовлен из навески NaReO_4 массой 11.92 мг, растворенной в 100 мл 0.2 М HCl . Надо отметить тот факт, что ренийевая кислота испаряется, когда ее концентрация в водном растворе становится больше 70 % [59]. Стандартный раствор Ag готовили путем растворения 50 мг AgNO_3 в 100 мл дистиллированной воды.

Таким образом, были приготовлены стандартные растворы, содержащие 0.081 мг/мл золота (III), 0.203 мг/мл платины (II, IV), 0.0124 мг/мл иридия (III, IV), 0.1 мг/мл рения (VII) и 0.15 мг/мл палладия (II, IV). Для проведения радиохимического анализа 200 мкл раствора каждого стандартного образца запаивали в кварцевую ампулу и облучали вместе с образцами. После облучения ампулы вскрывали и обрабатывали растворы стандартных образцов так же, как образцы исследуемой породы. Для инструментального нейтронно-активационного анализа в качестве образцов сравнения использовали ампулы из высокочистого кварцевого стекла Suprasil фирмы Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG, в которые были запаены стандартные растворы в объеме 100 мкл. В качестве стандарта Ag , Al , As , Ba , Br , Cd , Ce , Co , Cr , Cs , Eu , Fe , Hf , Hg , K , La , Li , Lu , Me , Hg , Mn , Na , Nd , Ni , Pb , Ru , Sb , Sc , Se , Sm , Sn , Sr , Ta , Tb , Th , U , V , Yb , Zn , Zr для ИНАА использовали многоэлементный стандарт IAEA-433. Стандарт IAEA-433 в количестве 30–50 мг также запаивали в ампулу из высокочистого кварцевого стекла. Анионные комплексы определяемых элементов, а также их координационные числа (CN), пространственная конфигурация (SC), окислительно-восстановительная стабильность (RS), кинетическая стабильность (KS), термостабильность (TS) даны в таблице 3.12.

Свойства Purolite A400. Purolite A400МВОН – сильноосновная анионообменная смола высокой обменной емкости в OH^- форме. Структура сорбента – полистирол, сшитый дивинилбензолом с привитой $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ функциональной группой (тип I), содержание дивинилбензола 8 %. Смола имеет гелиевую структуру. Полная объемная емкость влажного анионита в Cl^- форме 1.3 г-экв л^{-1} (аналог АВ-17-8). Размер частиц 0.5 мм. Максимальная рабочая температура 100 °С для смолы в Cl^- форме и 60 °С для смолы в OH^- форме. Смола А400 стабильна в диапазоне рН от 0 до 14 и имеет рабочий интервал рН от 0 до 10.

Таблица 3.12 – Анионные комплексы определяемых элементов в стандартных растворах

Металл	CN	SC	Комплекс		RS	KS	TS	Источник
			Низкая-[Cl ⁻]	Высокое-[Cl ⁻]				
Pd(II)	4	квадратная	[PdCl ₄] ²⁻	[PdCl ₄] ²⁻	S	VS	-	[77]
Pd(IV)	6	октаэдрическая	[PdCl ₆] ²⁻	[PdCl ₆] ²⁻	US	S	US	[77]
Pt(II)	4	квадратная	[PtCl ₄] ²⁻	[PtCl ₄] ²⁻	US	US	-	[77]
Pt(IV)	6	октаэдрическая	[PtCl ₆] ²⁻	[PtCl ₆] ²⁻	S	VS	VS	[77]
Au(III)	4	квадратная	[AuCl ₄] ⁻	[AuCl ₄] ⁻	-	-	-	[77]
Ir(IV)	6	октаэдрическая	[IrCl ₆] ²⁻	[IrCl ₆] ²⁻	S	S	US	[15]
Ir(III)	6	октаэдрическая	[IrCl ₆] ³⁻ [IrCl ₅ H ₂ O] ²⁻ [Ir(OH) ₂ Cl ₄] ³⁻	[IrCl ₆] ³⁻	VS	S	-	[15]
Re(VII)	4	тетрагональная	[ReO ₄] ⁻	[ReO ₄] ⁻ [ReCl ₆] ²⁻ , [ReOCl ₄] ²⁻	S	S	US	[78]

Примечание: VS – очень стабильный, S – стабильный, US – нестабильный.

Аппаратура. Спектрометр γ -излучения (Canberra, США) состоящий из HPGe детектора GC2018 (абсолютная эффективность регистрации 0.020 %, ПШПВ 1.7 кэВ по γ -излучению ⁶⁰Co с энергией 1332.5 кэВ), многоканального спектрометрического анализатора Lyncx на 32000 каналов с программным обеспечением Genie-2000.

Подготовка образцов. Объектом исследования были бороздовые пробы (весом 8–10 кг) двух жильных зон «Карлик» и «Южная» из Милоградовского эпитеплового золото-серебряного месторождения. Образцы 583-80-12* и 583-80-13 соответствуют контрольной бороздовой пробе в центральной части жилы «Южная» (канавка 1108, пикет 195, вес 20 кг). Перед проведением анализа образцы измельчались методом перетирания или дробления (помечены значком *) до фракции 0.01 мм. Измельченные образцы высушивались до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 45–50 °С [58].

Для проведения радиохимического анализа навески образцов весом 0.3–0.5 г переносили в керамические тигли и прокаливались при 600 °С в муфельной печи в течение 3 часов. Прокаливание проводили для удаления из образцов As, S и органической составляющей. Органические примеси при растворении навески в кислотах образуют в ряде случаев серовато-черный нерастворимый осадок, который может сорбировать на себя определяемые элементы. После остывания образцы запаковывали в алюминиевые конверты и вместе с образцами сравнения запаивали в кварцевую ампулу и облучали 2 ч в мокром канале реактора ВВР-М в потоке тепловых $7.2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$ и эпитепловых $3.9 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$ нейтронов. Химическое разложение образцов проводили спустя 1 сутки после окончания облучения.

Для ИНАА высушенные до постоянной массы образцы и стандарт 433 весом 30–100 мг запаивали в ампулы из высокочистого кварцевого стекла HQS с внутренним диаметром 2 мм и

высотой 40 мм и передавали на облучение. Образцы облучали 2 часа в мокром канале реактора ВВР-М в потоке тепловых $5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ и эпитепловых $3 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ нейтронов.

Подготовка хроматографических колонок. В работе использовался высокоосновный анионит А400 в OH^- форме с размером зерна 0.5 мм. Перед использованием анионит замачивали на 24 часа в дистиллированной воде. Анионит А400 переводили в Cl^- форму с помощью 4 М HCl из расчета 6 объемов кислоты к 1 объему анионита ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ группа). До момента использования смолу хранили под слоем 2 М HCl . Для хроматографического отделения Au и ЭПГ от Fe, Sc, Ca, Ti, Na, K, W, Mn, Cr и др. использовали стеклянные колонки. Внутренний диаметр колонки 15 мм, длина 20–25 см, слой смолы 10 см. Заполнение колонок осуществляли суспензионным методом [18]. Перед использованием через колонку пропускали раствор 3 М HCl объемом, равным двум объемам смолы. Затем промывали колонку дистиллированной водой до отсутствия положительной реакции на ионы хлора. Свободный объем колонки определяли по проскоку ^{24}Na [18].

Методика инструментального нейтронно-активационного анализа. Образцы, запаянные в кадмиевом стакане, облучали в ядерном реакторе ВВР-М. Время облучения 24 часа. Для определения содержания Rb, Yb, Ba и Sm спектры γ -излучения образцов регистрировали через 10 дней после конца облучения. Измерения были повторены через 40 дней для того, чтобы зарегистрировать Ag, Cs, Ni, Ta, Cs, Sb, Tb, Th (таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Элементы, определенные при облучении эпитепловыми нейтронами

Элемент	РН	$T_{1/2}$	E_γ , кэВ	$Q=I/\sigma$	t_{cool} , день	Элемент	РН	$T_{1/2}$	E_γ , кэВ	$Q=I/\sigma$	t_{cool} , день
Rb	^{86}Rb	18.63 д	1077.0	14.8	10	Ni	^{58}Co	70.8 д	810.8		40
Yb	^{175}Yb	4.19 д	396.3	$I=30$ барн	10	Ta	^{182}Ta	114.4 д	1221.4	33.3	40
Ba	^{131}Ba	11.8 д	496.3	23.5	10	Cs	^{134}Cs	2.06 г	795.8	18.5	40
Sm	^{153}Sm	1.94 д	103.2	14.4	10	Sb	^{124}Sb	60.2 д	602.7	28.8	40
Ag	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	249.8 д	657.8	17.7	40	Tb	^{160}Tb	72.3 д	879.4	17.9	40
Cs	^{134}Cs	2.06 г	604.7	18.5	40	Th	^{233}Pa	27 д	311.8	12	40

Оптимальные условия для регистрации никеля создаются при захвате нейтрона с энергией $E_n > 1.2 \text{ MeV}$ на ядре ^{58}Ni по реакции $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$. Облучение образцов проводили без кадмиевого экрана для определения As, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, Hg, K, La, Lu, Mn, Na, Nd, Rb, Ru, Sc, Se, Sm, Sr, Ta, Th, U, Yb, Zn, Zr и W по короткоживущим изотопам ($12 \text{ ч} < T_{1/2} < 3 \text{ сут}$) и изотопам, имеющим большие сечения активации на тепловых нейтронах. Время облучения 2 часа. Время выдержки после облучения 2, 10 и 20 дней. Время регистрации спектра от 600 до 3600 сек. Для определения концентрации Mo, Ru и W в образцах был использован абсолютный k_0 -метод. В качестве мониторов потока тепловых и эпитепловых

нейтронов использовали алюминиевую фольгу Al(99.9 %)-Co(0.1 %) и Al(99.9 %)-Au(0.1 %). Никелевая фольга (Ni 99 %) естественного изотопного состава толщиной 0.1 мм была использована в качестве монитора быстрых нейтронов. Методика измерения плотности потока тепловых Φ_{th} и эпитепловых Φ_{epi} нейтронов описана в работе [79]. Фольга из железа естественного изотопного состава толщиной 0.1 мм была использована в качестве k_0 -монитора. Массы Mo, Ru и W в образцах рассчитывались по формуле [33]:

$$m = \frac{m^* P \eta^* \left(\frac{\Phi_{th} / \Phi_{epi} + \sigma_{epi}^* / \sigma_{th}^*}{\Phi_{th} / \Phi_{epi} + \sigma_{epi} / \sigma_{th}} \right) \left(\frac{B^* D}{B D^*} \right)}{k_0 P^* \eta}, \quad (3.1)$$

где $k_0 = \frac{M^* a h \sigma_{th}^*}{M a^* h^* \sigma_{th}^*}$; M – атомный вес; a – распространенность аналитического изотопа; h – выход гамма-излучения на один распад аналитического изотопа; σ_{th} и σ_{epi} – сечение активации на тепловых и эпитепловых нейтронах; η – эффективность регистрации детектора; P – интенсивность счета в аналитическом пике полного поглощения. Коэффициенты $B = 1 - e^{-\lambda t_{irr}}$ и $D = e^{\lambda t_d}$ учитывают время облучения t_{irr} и время распада t_d образцов; λ – постоянная распада. Значком «*» в формуле (3.1) помечены величины, соответствующие монитору, остальные величины соответствуют определяемому элементу. Концентрации остальных элементов измеряли относительным методом.

Методика радиохимического нейтронно-активационного анализа (РНАА).

Облученный образец весом 0.3–0.5 г распаковывали на следующий день после облучения. Образец переносили в чашку из стеклоуглерода и смачивали 0.5 мл дистиллированной воды. Добавляли к образцу 20 мл концентрированной HF. Чашку закрывали крышкой и выдерживали при температуре 70–80 °С до полного растворения образца. Раствор выпаривали до влажных солей. Остаток смачивали 5 мл горячей воды и переносили в стакан из высокочистого кварцевого стекла. Раствор выпаривали до влажных солей и добавляли 20 мл царской водки. При нагревании до 70 °С получали прозрачный раствор без видимого осадка. Раствор выпаривали до влажных солей при температуре 70 °С. Следы азотной кислоты удаляли путем многократной (несколько раз) обработки солей 3 мл концентрированной HCl с последующим ее выпариванием до влажных солей. Для более полного растворения к остатку добавляли 2 мл 0.2 М соляной кислоты и нагревали до 40 °С. Раствор фильтровали через фильтр синяя лента. Фильтр промывали 2–5 мл 0.2 М раствора HCl. Степень перевода Ag, Au, Pt, Re, Pd и Ir в раствор определяли по радиоактивности элементов на фильтре. Фильтрат переносили в хроматографическую колонку и пропускали через слой смолы со скоростью 0.5 мл/мин до того момента, пока раствор не дойдет до уровня сорбента. После этого элюировали Ca, Sc, Ti, Fe и

другие неблагородные металлы в объем 40 мл 0.2 М раствором HCl с той же скоростью. Смолу из колонок переносили в стеклянный бюкс и регистрировали спектр γ -излучения. Образцы сравнения обрабатывали аналогичным способом.

Содержание Ag в образцах определяли методом добавок. Для этого использовали стандартный водный раствор AgNO_3 , содержащий Ag в количестве 0.32 мг/мл. Концентрацию Ag в образце (% масс) рассчитывали по формуле: $C_x = m_x \cdot 100 / m_{\text{sam}}$; где $m_x = (I_x + I_{xf}) \times k$ – масса Ag в образце; $k = (I_{x+st} + I_{xf+stf} - I_x - I_{xf}) / m_{st}$ – тангенс угла наклона калибровочного графика; m_{st} – масса Ag, добавленная к образцу вместе со стандартным раствором, m_{sam} – масса анализируемого образца; I_x и I_{x+st} – интенсивности пиков полного поглощения $^{110\text{m}}\text{Ag}$ с энергией 657.8 кэВ в спектрах смолы, через которую был пропущен раствор анализируемого образца, и образца со стандартной добавкой соответственно; I_{xf} и I_{xf+stf} – интенсивности пиков полного поглощения $^{110\text{m}}\text{Ag}$ с $E_\gamma = 657.8$ кэВ в спектре фильтров, через которые были отфильтрованы растворы образца и образца со стандартной добавкой. Методику построения калибровочного графика смотри в разделе «Метрологическое тестирование методики».

Метрологическое тестирование методики методом добавок. Для тестирования были приготовлены стандартные растворы, содержащие 2.7 мг/мл Pt, 0.03 мг/мл Ir, 0.081 мг/мл Au и 0.32 мг/мл Ag. В семь кварцевых ампул внесли по 0.3 г образца 582-28-12. Затем в первую, вторую и третью ампулу было добавлено по 10, 50 и 100 мкл стандартных растворов Pt и Ir соответственно. В четвертую, пятую и шестую ампулу добавляли по 10, 50 и 100 мкл стандартного раствора Au и Ag. В седьмую навеску стандартные растворы не вносили.

Все семь навесок облучали в реакторе 2 часа и обрабатывали согласно методике. Гамма-излучение с энергиями 411.8, 158.3, 316.5 и 657.8 кэВ использовали как аналитические линии Au, Pt, Ir и Ag. На рисунке 3.18 даны графики зависимости интенсивности счета I в пиках полного поглощения Au, Pt, Ir и Ag от внесенного в навеску количества m этих элементов. Время регистрации спектров 1800 секунд. Как видно из рисунка 3.18, экспериментальные данные хорошо описываются линейными уравнениями с погрешностью измерения 4–10 % в зависимости от содержания Pt и Ir и 6–16 % в зависимости от содержания Au и Ag.

Результаты и обсуждения. Рудная минерализация Милоградовского месторождения представлена самородным Au разной пробы, самородным Ag и его сульфидами. Если минеральные формы Au, Ag в образцах кварц-адулярных жил «Карлик» и «Южная» Милоградовского месторождения были относительно хорошо изучены, то минеральных форм Pt и Pd до последнего времени зафиксировано не было. Естественно, и аналитических исследований на содержание платины в гидротермальных жилах не проводилось.

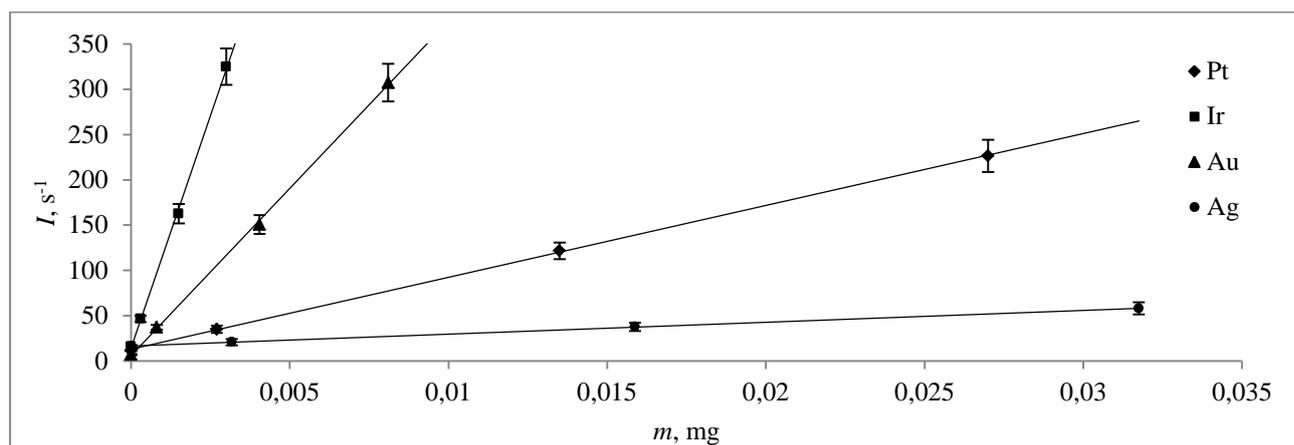


Рисунок 3.18 – Зависимость интенсивности γ -излучения Pt, Ir, Au и Ag в спектре А400 от их количества, внесенного в образец

Содержание 35 элементов с макро-, микро- и следовыми концентрациями измеряли с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа. Диапазон концентраций определяемых элементов от $n \times 10^{-6}$ до n % масс. Пределы обнаружения элементов согласно расчетам лежат в диапазоне $n \times (10^{-6} - 10^{-10})$ % масс. Результаты анализа и пределы обнаружения определяемых элементов в образцах кварц-адулярных жил Милоградовского эпитеpmального золото-серебряного месторождения приведены в таблицах 3.14 и 3.15.

Таблица 3.14 – ПО методики ИНАА при определении элементов в кварц-адулярных жилах «Карлик» и «Южная», % масс

Элемент	ПО	Элемент	ПО	Элемент	ПО	Элемент	ПО
Ag	$6.4 \cdot 10^{-9}$	Eu	$1.1 \cdot 10^{-8}$	Rb	$9.5 \cdot 10^{-7}$	Th	$6.3 \cdot 10^{-9}$
As	$2.3 \cdot 10^{-4}$	Fe	$8.7 \cdot 10^{-6}$	Ru	$2.8 \cdot 10^{-6}$	U	$9.5 \cdot 10^{-8}$
Ba	$9.4 \cdot 10^{-7}$	Hf	$1.5 \cdot 10^{-8}$	Sb	$1.7 \cdot 10^{-8}$	Yb	$3.3 \cdot 10^{-8}$
Br	$1.0 \cdot 10^{-8}$	K	$2.3 \cdot 10^{-4}$	Sc	$4.1 \cdot 10^{-10}$	Zn	$3.5 \cdot 10^{-7}$
Cd	$7.2 \cdot 10^{-6}$	La	$1.0 \cdot 10^{-5}$	Se	$2.4 \cdot 10^{-8}$	Zr	$4.4 \cdot 10^{-5}$
Ce	$2.8 \cdot 10^{-8}$	Lu	$1.2 \cdot 10^{-8}$	Sm	$2.0 \cdot 10^{-10}$	W	$2.1 \cdot 10^{-8}$
Co	$1.1 \cdot 10^{-8}$	Mn	$2.4 \cdot 10^{-6}$	Sr	$5.9 \cdot 10^{-6}$	Au	$1.1 \cdot 10^{-10}$
Cr	$1 \cdot 10^{-7}$	Na	$3.5 \cdot 10^{-7}$	Ta	$2.4 \cdot 10^{-8}$		
Cs	$9.3 \cdot 10^{-9}$	Ni	$4.5 \cdot 10^{-6}$	Tb	$1.4 \cdot 10^{-8}$		

Концентрацию Pt можно определить, а пределы обнаружения Au, Re, Pd и Ir можно снизить только с помощью радиохимического разделения определяемых и матричных элементов. Как показали предварительные исследования, радиохимическая методика должна обеспечивать коэффициенты распределения Au, Pt, Re и Ir порядка 10^2 , а коэффициенты распределения Sc, Fe и Ca должны быть менее 1.

Таблица 3.15 – Элементный состав образцов кварц-адюлярных жил «Карлик» и «Южная» Милоградовского золото-серебряного эпитермального месторождения, определенный методом ИНАА, % масс

Элемент	Карлик	Карлик	Карлик	Карлик	Южная	Южная	Южная	Южная	Южная	Южная
	582 28-12	582 29-12	583 15-12	583 16-12	583 65-12	583 66-12*	583 66-13	583 67-13	583 80-12*	583 80-13
Ag	$3.6 \cdot 10^{-3} \pm 8 \cdot 10^{-4}$	$6.9 \cdot 10^{-4} \pm 9 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-3} \pm 9 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-2} \pm 6 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-2} \pm 9 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2}$	$7.1 \cdot 10^{-2} \pm 9 \cdot 10^{-3}$
As	$1.6 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$1.66 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$3.11 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$3.59 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$
Ba	$3.7 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$
Br	$2.2 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-5}$		$2.3 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$6.8 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$8.9 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$9.5 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$
Cd	$6 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-5} \pm 3.7 \cdot 10^{-6}$	$6.6 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.45 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.34 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.53 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.67 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	
Ce	$9.1 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$3.73 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$1.35 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-5}$
Co	$2.3 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$7.3 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$2.49 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$5.32 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$
Cr	$1.3 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1.99 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1.14 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$1.33 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$7.9 \cdot 10^{-4} \pm 9 \cdot 10^{-5}$	$9.9 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$1.52 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-5}$
Cs	$1.6 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-5}$	$1.17 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-5}$	$6.39 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-6}$	$8.9 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$8.29 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$
Eu	$4.4 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$5.5 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.42 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5} \pm 9 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-5}$
Fe	1.8 ± 0.2	$0.6 \pm 1 \cdot 10^{-2}$	$1.11 \pm 5 \cdot 10^{-2}$	$1.65 \pm 4 \cdot 10^{-2}$	$2.22 \pm 7 \cdot 10^{-2}$	$2.34 \pm 8 \cdot 10^{-2}$	$2.63 \pm 7 \cdot 10^{-2}$	2.9 ± 0.1	$1.16 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \pm 2 \cdot 10^{-2}$
Hf	$2.7 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$8.9 \cdot 10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-6}$
Hg	$1.5 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6} \pm 7 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-6}$			$2.8 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-6}$	$2.8 \cdot 10^{-5} \pm 5 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$6.4 \cdot 10^{-5} \pm 9 \cdot 10^{-6}$	$6.6 \cdot 10^{-5} \pm 8 \cdot 10^{-6}$
K	2.4 ± 0.1	$3.3 \cdot 10^{-1} \pm 1 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \pm 1 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \pm 1 \cdot 10^{-2}$	$2.95 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$2.45 \pm 1 \cdot 10^{-2}$	2.5 ± 0.1	3 ± 0.1	$2.11 \pm 1 \cdot 10^{-2}$	$2.04 \pm 1 \cdot 10^{-4}$
La	$2.2 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1.12 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.58 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$2.88 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$2.87 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1.76 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-5}$
Lu	$7.2 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$7.1 \cdot 10^{-6} \pm 2 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$1.82 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-6}$
Mn	$1.2 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$8.4 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$1.19 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$1.81 \cdot 10^{-2} \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-2} \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$9.4 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-2} \pm 7 \cdot 10^{-4}$
Mo	$7.4 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$9.7 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$1.02 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$7.3 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$7.1 \cdot 10^{-3} \pm 8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$8.6 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-4}$
Na	$4.1 \cdot 10^{-1} \pm 1 \cdot 10^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$2.64 \cdot 10^{-1} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$7.52 \cdot 10^{-1} \pm 7 \cdot 10^{-3}$	$1.96 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$1.30 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$1.11 \pm 1 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-1} \pm 1 \cdot 10^{-2}$	$2.66 \cdot 10^{-1} \pm 4 \cdot 10^{-3}$
Nd	$2.3 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-5}$		$1.9 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$
Rb	$2.0 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1.47 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1.79 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$2.05 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1.67 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$1.92 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$1.65 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-4}$
Ru	$3.5 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-5} \pm 8 \cdot 10^{-6}$	$7.3 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$		$3.2 \cdot 10^{-5} \pm 7 \cdot 10^{-6}$		$5.5 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$5.8 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-6}$
Sb	$2.0 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.92 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$1.17 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-6}$	$7.2 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$6.6 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$6.6 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-4}$
Sc	$4.5 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$5.7 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$3.33 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$4.70 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-6}$	$6.7 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$4.86 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$5.3 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$
Se	$5.6 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-6}$	$8.2 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-5} \pm 7 \cdot 10^{-6}$	$5.5 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$5.8 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$9.7 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-6}$	$9.2 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$
Sm	$3.7 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-5}$
Sr	$4.7 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$9.9 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$
Ta	$5.6 \cdot 10^{-5} \pm 5 \cdot 10^{-6}$	$7.2 \cdot 10^{-6} \pm 4 \cdot 10^{-7}$	$4.4 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-6}$	$5.9 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-6}$	$5.9 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-6}$	$7.7 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-5} \pm 5 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-6}$
Tb	$4.0 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-6}$	$6.0 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-6}$	$7.4 \cdot 10^{-5} \pm 9 \cdot 10^{-6}$	$6.7 \cdot 10^{-5} \pm 8 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-5} \pm 7 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-5} \pm 7 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-5} \pm 9 \cdot 10^{-6}$
Th	$8.8 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$1.63 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-6}$	$4.7 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$6.8 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$8.5 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$6.5 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$7.2 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$1.92 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$
U	$1.9 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$8.8 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$9.2 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \cdot 10^{-5} \pm 8 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-5} \pm 7 \cdot 10^{-6}$
Yb	$5.2 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \cdot 10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-6}$	$1.02 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$
Zn	$1.4 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$8.0 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-1} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-1} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-1} \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-1} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$3.22 \cdot 10^{-1} \pm 5 \cdot 10^{-4}$
Zr	$1.4 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3} \pm 8 \cdot 10^{-4}$	$8.8 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$
Ni	$8.8 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-4}$								
W	$7.3 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$4.10 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1.12 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$6.9 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$6.4 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$4.75 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$7.6 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$8.8 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$6.44 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$

При растворении Au, Pt и Pd в царской водке образуются анионные гекса- и тетрахлорат ионы этих металлов $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Иридий, скорее всего, входит в состав образцов либо в виде осмистого иридия (Ir > 10 %, Os > 5 %, Pt 0.5 %, Rh 0.5 %, Ru 0.1 %), сперрилита PtAs_2 (Pt > 50 %, As > 10 %, Ir 0.1 %, Os 0.2 %) [72], или находится в состоянии природного сплава с Au-Pt-Cu. Сплавы и мелкодисперсный иридий растворимы в царской водке [13]. В результате такого растворения образуются анионные комплексы $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ и $[\text{IrCl}_6]^{3-}$. Анионные комплексы $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (IV) и $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ (III) образуются в растворе соляной кислоты при $0.1 \text{ M} < C_{\text{HCl}} < 12 \text{ M}$. При концентрации соляной кислоты от 0.1 M до 3 M в растворе образуются комплексы $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (IV), $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ (III), $[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ (III) и $[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{3-}$ (III) [15]. Подземные воды содержат Re в виде водорастворимых перренатов щелочных металлов. При их растворении в воде или HCl образуются анионные комплексы ренийевой кислоты $[\text{ReO}_4]^-$ [59]. Что касается Ag, возможно, при последовательном растворении образца в HF, царской водке и концентрированной HCl помимо AgCl образуются анионные комплексы $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$, $\text{Ag}(\text{SH})_2^-$, $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{AgCl}_3]^{2-}$, $[\text{AgCl}_4]^{3-}$, $[\text{AgBr}_3]^{2-}$ и т.д. [80]. Кроме того, анионные фторидные комплексы $[\text{PtF}_4]^{2-}$, $[\text{PtF}_6]^{2-}$, $[\text{AuF}_4]^-$, $[\text{AuF}_6]^-$ могут присутствовать в растворе после процедуры разложения образца в царской водке. Таким образом, эти комплексы можно сорбировать в ионообменной хроматографической системе на основе высокоосновной анионной смолы А400. Важно отметить, что раствор нужно выпаривать осторожно. Анионные комплексы $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в растворе легко восстанавливаются и выпадают в осадок в виде металла из-за местного перегрева раствора. Если концентрации рения (VII) в солянокислом растворе больше 70 %, то при упаривании раствора от 2 до 1 мл 15 % рения испаряется [59]. Для определения наиболее эффективных условий сорбции анионных комплексов определяемых элементов из 0.2 M раствора HCl была исследована кинетика сорбции ионов платины $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (II), $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (IV), золота $[\text{AuCl}_4]^-$ (III) и рения $[\text{ReO}_4]^-$ (VII) на высокоосновной анионообменной смоле А400 в OH^- и Cl^- форме.

По модели Бойда [81] сорбция ионов на ионообменных смолах может контролироваться двумя видами диффузионных процессов: пленочной диффузией и внутренней диффузией в зерне сорбента. Оба механизма диффузии представляют собой последовательные этапы сорбционного процесса, так что самый медленный из них будет контролировать скорость процесса. Для того чтобы определить наиболее эффективные условия сорбции анионных комплексов определяемых элементов из раствора 0.2 M HCl, была исследована кинетика сорбции комплексов платины $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (II), $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (IV), золота $[\text{AuCl}_4]^-$ (III) и рения $[\text{ReO}_4]^-$ (VII) в ионообменных хроматографических системах А400МВ в OH^- и Cl^- формах–0.2 M HCl.

Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема [77] в статических условиях. Для этих целей в стеклянные пробирки были внесены: 2–5 г сорбента, 10–25 мл 0.2 M

HCl и 100 мкл облученного стандартного раствора Re, Au, Pt в 0.2 М HCl. Содержимое пробирок перемешивали и оставляли при комнатной температуре. Через заданные интервалы времени твердую и жидкую фазы разделяли с помощью фильтра синяя лента. Длительность контакта фаз изменяли от 1 минуты до 24 часов. Концентрацию (радиоактивность ^{198}Au , ^{199}Au , ^{186}Re , ^{188}Re) ионов металла в растворе после процесса сорбции измеряли коаксиальным HPGe детектором *p*-типа (GC2018, Canberra, USA) с относительной эффективностью регистрации 20 % в комплекте с многоканальным цифровым анализатором (Lynx, Canberra, USA). Экспериментальные условия, которые были использованы при исследовании кинетики сорбции ионов Re (VII), Au (III) и Pt (II, IV) сорбентом A400, приведены в таблице 3.16.

Количество вещества, сорбированного одним граммом смолы (мг/г) в течение интервала времени контакта фаз t , рассчитывали по формуле: $q_t = (C_0 - C_t) \times V/m$. В уравнении: C_0 и C_t (ммоль мл $^{-1}$) – концентрация ионов Re(VII), Au(III) и Pt(II,IV) в жидкой фазе в начальный момент времени и момент времени t ; V (мл) – объем жидкой фазы; m (г) – масса сорбента.

Таблица 3.16 – Экспериментальные условия для исследования кинетики сорбции ионов Re (VII), Au (III) и Pt (II,IV) на сорбенте A400 в OH $^-$ и Cl $^-$ форме

Ион	Re (VII)	Re (VII)	Au (III)	Au (III)	Pt (II, IV)	Pt (II, IV)
Форма	OH $^-$	Cl $^-$	OH $^-$	Cl $^-$	OH $^-$	Cl $^-$
Среда	0.2 М HCl	0.2 М HCl				
C , мг/мл	6.6	6.6	6.9	6.9	23.7	23.7
V , мл	25	25	10	10	25	25
m_{resin} , г	4.36	4.38	5.85	4.76	2.31	2.98
T , К	293	293	293	293	293	293

Примечание: C – концентрация ионов Re, Au, Pt в растворе 0.2 М HCl в пересчете на металл мг/мл; V – объем исследуемого раствора, мл; m_{resin} – масса сорбента A400, г

Количество вещества, сорбированного 1 г смолы (мг/г) в состоянии равновесия, рассчитывали по формуле: $q_e = (C_0 - C_e) \times V/m$, где C_e (ммоль мл $^{-1}$) – равновесная концентрация ионов Re (VII), Au (III) и Pt (II, IV) в жидкой фазе. Кинетические кривые сорбции ионов [PtCl $_4$] $^{2-}$ (II), [PtCl $_6$] $^{2-}$ (IV), [AuCl $_4$] $^-$ (III), [ReO $_4$] $^-$ (VII) на сорбенте A400 из раствора 0.2 М HCl представлены на рисунке 3.19. В начале сорбционного процесса (для коротких интервалов времени контакта фаз), значения q_t увеличиваются быстро, но с увеличением времени рост значений q_t уменьшается. Когда система достигла равновесия, дальнейшее увеличение времени контакта фаз не приводит к увеличению значения q_t , т.е. $q_t = q_e$. На рисунке 3.19 дано сопоставление расчетных и экспериментальных результатов; экспериментальные данные показаны точками, а расчетные кинетические кривые сорбции обозначены линиями. Кинетические кривые сорбции ионов Re, Au и Pt были построены по экспериментально

измеренным значениям констант скорости пленочной диффузии B_p , констант скорости гелевой диффузий B_g ионов внутри частиц смолы и коэффициентов внутренней (гелевой) диффузии D_g .

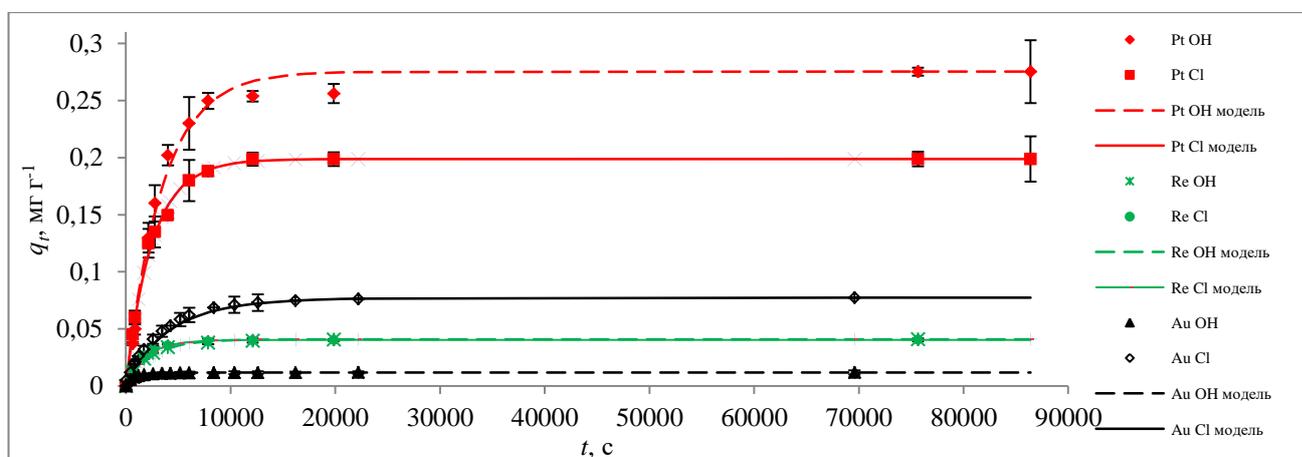


Рисунок 3.19 – Кинетические кривые сорбции $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (II), $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (IV), $[\text{AuCl}_4]^-$ (III), $[\text{ReO}_4]^-$ (VII) в системе А400–0.2 М НСl

Константа скорости пленочной диффузии рассчитана по уравнению: $\ln(1 - F) = \frac{-3D_p C_s}{r \delta C_r} t$. В уравнении: D_p – коэффициент пленочной диффузии; $\delta=0.005$ см – толщина приповерхностного диффузионного слоя жидкости на поверхности зерна сорбента; r – радиус зерна сорбента; C_s и C_r – концентрация сорбируемых ионов в жидкой и твердой фазах; F – степень достижения равновесия в системе анионный комплекс – сорбент; $B_p = \frac{-3D_p C_s}{r \delta C_r}$ – константа скорости пленочной диффузии; t – время контакта фаз [82]. Степень достижения равновесия (или степень насыщения) были рассчитаны по формуле: $F=q_t/q_e$, где q_t и q_e – количество (мг/г) ионов Re (VII), Au (III) и Pt (II, IV) сорбированных на 1 г сорбента А400 в момент времени t и в равновесии [83]. Результаты измерения F даны в таблице 3.17. Модель кинетики псевдо-первого порядка для моделирования экспериментальных данных $q_t=q_e \times (1-e^{-kt})$ использована для расчета константы скорости хемосорбции в системе сорбат–сорбент. Константу скорости реакции ионного обмена k рассчитывали как тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой зависимости $-\lg(1-F)$ от t . Для этого аппроксимировали прямолинейный участок линейной функцией с помощью метода наименьших квадратов. Исследования, посвященные процессу взаимодействия «сорбент А400 – раствор соли Re(VII), Au(III), Pt(II, IV)», единичны [77]. Константа скорости реакции ионного обмена k (мин^{-1}), а следовательно и интенсивность сорбции Re и Pt, больше когда А400 в Cl^- форме (таблица 3.17).

Таблица 3.17 – Зависимость F от t и константа k комплексов $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (II), $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (IV), $[\text{AuCl}_4]^-$ (III), $[\text{ReO}_4]^-$ (VII) в системе А400–0.2 М НСl

<i>t</i> , час	<i>F</i>					
	Re(VII)	Re(VII)	Au(III)	Au(III)	Pt(II,IV)	Pt(II,IV)
	ОН ⁻ форма	Сl ⁻ форма	ОН ⁻ форма	Сl ⁻ форма	ОН ⁻ форма	Сl ⁻ форма
0.18	0.39±0.04	0.42±0.01			0.16±0.06	0.20±0.01
0.33			0.75±0.06	0.34±0.06		
1.12	0.65±0.06	0.77±0.03			0.63±0.09	0.71±0.03
1.18			0.95±0.09	0.68±0.07		
2.18	0.85±0.07	0.91±0.03			0.86±0.14	0.95±0.05
2.33			0.98±0.09	0.89±0.08		
3.37	0.93±0.09	0.99±0.05			0.98±0.14	1.00±0.06
4.5			0.99±0.09	0.97±0.12		
5.52	0.99±0.09	1.00±0.05			0.98±0.13	1.00±0.06
6.17			1.00±0.10	0.99±0.11		
19.33			1.00±0.09	1.00±0.11		
21.02	1.00±0.12	1.00±0.06			1.00±0.16	1.00±0.06
	<i>k</i> , мин ⁻¹ (<i>R</i> ² = 0.93)					
	0.79	1.05	2.36	0.93	0.91	1.35

Если сорбция на каком-то этапе процесса лимитируется пленочной диффузией, то зависимость $-\ln(1-F)$ от t на этом этапе должна быть линейной и константу скорости пленочной диффузии B_p рассчитывают как тангенс угла наклона этого участка к оси абсцисс. Кинетические кривые сорбции ионов Pt(II,IV), Re(VII) и Au(III) на А400 в координатах $-\lg(1-F)$ от t описываются прямыми линиями на начальном этапе процесса сорбции (рисунок 3.20).

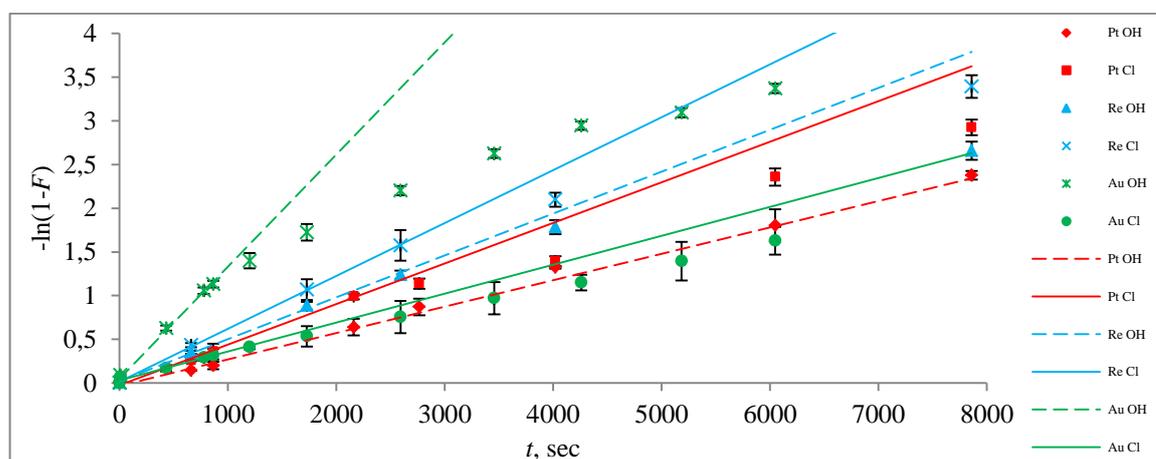


Рисунок 3.20 – Графики Бойда для пленочной диффузии ионов Au, Pt, Re на А400 в Сl⁻ и ОН⁻ форме из раствора 0.2 М НСl

Если время контакта фаз увеличивается, то кинетические кривые имеют нелинейную зависимость $-\ln(1-F)$ от t , что соответствует увеличению влияния внутренней (гелевой) диффузии. Уравнение Бойда $F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-B_g t n^2)$ [84], [85] было использовано для исследования гелевой диффузии ионов Au, Pt, Re на зернах сорбента сферической формы при

постоянной концентрации ионов в растворе. Величина n – переменная суммирования. Константа скорости внутренней диффузии была оценена по безразмерному параметру $B_g t$. Значения $B_g t$ были определены с помощью таблицы [86] по экспериментально измеренным значениям F . Если гелевая диффузия лимитирует процесс сорбции то экспериментальные данные, представленные в координатах $B_g t$ от t , представляют собой линейную зависимость [87], а тангенс угла наклона графика к оси абсцисс равен константе скорости гелевой диффузии (рисунок 3.21). В этом случае $D_g = B_g r^2 / \pi^2$ – коэффициент гелевой диффузии [83], [86].

Время полуобмена $t_{1/2}$, константы скорости пленочной и внутренней диффузии, а также коэффициент внутренней диффузии D_g ионов Au, Pt, Re на А400МВ в OH^- и Cl^- форме при $C_{\text{HCl}} = 0.2 \text{ M}$ приведены в таблице 3.18. Как видно из таблицы 3.18, константа скорости пленочной диффузии ионов Pt, Re и коэффициент внутренней диффузии D_g ионов Pt, Re больше, когда ионы сорбируются на сорбенте А400МВ в Cl^- форме.

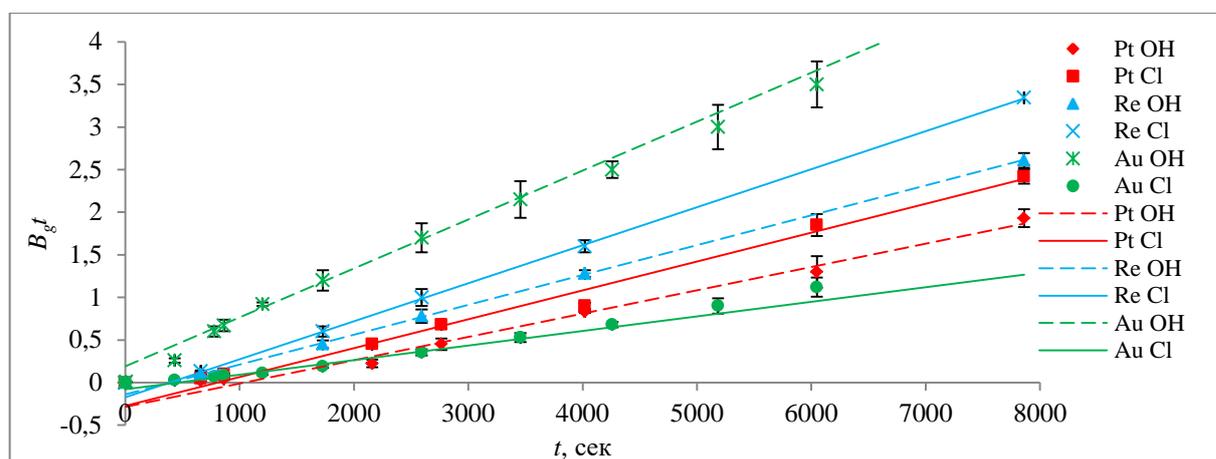


Рисунок 3.21 – Графики Бойда для гелевой диффузии ионов Au, Pt, Re на А400МВ в OH^- и Cl^- форме из раствора 0.2 М HCl

Таблица 3.18 – Кинетические константы сорбции ионов Au, Pt, Re на сорбенте А400 из раствора 0.2 М HCl; $r = 0.6 \text{ мм}$. RSD 10–25%, $P=95\%$

Сорбент	Ион	$B_p, \text{с}^{-1}$	$B_g, \text{с}^{-1}$	$D_g, \text{см}^2 \text{с}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{с}$
А400 OH^- форма	Pt	$3.02 \cdot 10^{-4}$	$2.74 \cdot 10^{-4}$	$1.00 \cdot 10^{-7}$	2300
А400 Cl^- форма	Pt	$4.65 \cdot 10^{-4}$	$3.39 \cdot 10^{-4}$	$1.24 \cdot 10^{-7}$	1620
А400 OH^- форма	Re	$4.79 \cdot 10^{-4}$	$3.50 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-7}$	1360
А400 Cl^- форма	Re	$6.05 \cdot 10^{-4}$	$4.47 \cdot 10^{-4}$	$1.63 \cdot 10^{-7}$	1120
А400 OH^- форма	Au	$1.28 \cdot 10^{-3}$	$5.75 \cdot 10^{-4}$	$2.10 \cdot 10^{-7}$	485
А400 Cl^- форма	Au	$3.31 \cdot 10^{-4}$	$1.71 \cdot 10^{-4}$	$6.24 \cdot 10^{-8}$	2370

Коэффициенты распределения Au(III), Pt(II, IV), Re(VII), Ru, Ag и Ir(III, IV) измеряли в статических условиях. Зависимости коэффициентов распределения от концентрации соляной кислоты при сорбции этих элементов на А400 в Cl^- форме приведены на рисунке 3.22.

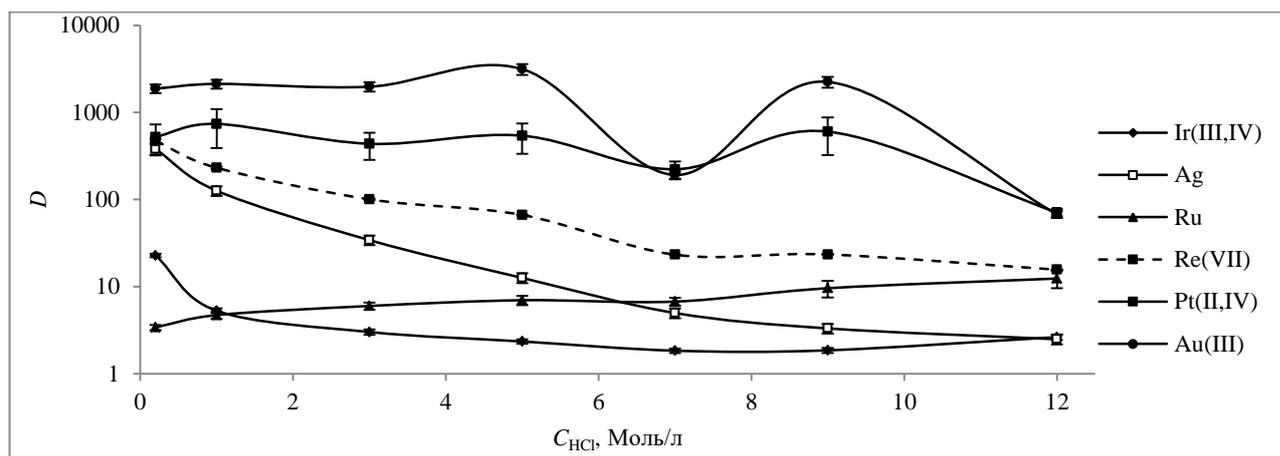


Рисунок 3.22 – Изменение коэффициентов распределения Au, Pt, Ag, Ir, Re и Ru от концентрации HCl в системе высокоосновный анионит A400 в Cl⁻ форме – HCl

Коэффициенты распределения Au, Pt, Re и Ir измеряли по активности ^{198}Au , ^{199}Au , ^{186}Re и ^{192}Ir в облученных стандартных растворах, переведенных в раствор соляной кислоты, который содержал 100 мг необлученного образца 582-28-12. Радиоактивность ^{103}Ru и ^{110m}Ag в фильтрате раствора облученного образца 582-28-12 массой 100 мг использовали для измерения коэффициентов распределения Ru и Ag. Коэффициенты распределения для Au, Pt, Re, Ag и Ir значительно больше 1, что соответствует данным [18] для систем Dowex 1–HCl и AB17–HCl (аналоги A400). Исключение составляет Ru, для которого коэффициент распределения значительно меньше, чем в системе Dowex 1–HCl или AV-17–HCl. Исследование ионообменного поведения Ru показали, что коэффициент распределения D_{Ru} стремится к 3.4 при концентрации соляной кислоты 0.2 М и увеличивается до 12.4 при 12 М HCl в ионообменной хроматографической системе A400 в Cl⁻ форме – HCl. Такое поведение рутения, скорее всего, связано с процессом образования его гидроксокомплексов, которые в ионообменной хроматографической системе A400 в Cl⁻ форме – HCl сорбируются слабее.

Как оказалось, система высокоосновный анионит A400 в Cl⁻ форме – HCl отделяет Au, Pt, Re, Ag и Ir от Fe(III) с большей селективностью по сравнению с высокоосновной анионной смолой Dowex 1. В ионообменной хроматографической системе Dowex 1 – HCl коэффициент $D_{Fe} > 1$ во всем диапазоне концентраций HCl [15]. В системе Dowex 1 – HCl коэффициент D_{Fe} увеличивается с увеличением концентрации HCl и достигает 20000 при 8 М HCl, после чего коэффициент D_{Fe} остается неизменным. Коэффициент распределения Fe зависит от концентрации HCl в системе A400MB в Cl⁻ форме – HCl. Коэффициент распределения Fe медленно нарастает от 0.35 до 0.8 при увеличении концентрации соляной кислоты от 0.2 М до 3 М. При дальнейшем увеличении концентрации HCl до 12 М коэффициент распределения Fe резко увеличивается до 60. В таблице 3.19 приведены значения коэффициентов распределения

для некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ), неметаллов (НМ), щелочных (ЩМ) и щелочноземельных (ЩЗМ) металлов для разных значений концентрации HCl в ионообменной хроматографической системе высокоосновный анионит А400МВОН в Cl⁻ форме – HCl.

Таблица 3.19 – Коэффициенты распределения элементов в системе А400 в Cl⁻ форме – HCl

	Элемент	C _{HCl} =0.2 М	C _{HCl} =1 М	C _{HCl} =3 М	C _{HCl} =5 М	C _{HCl} =7 М	C _{HCl} =9 М	C _{HCl} =12 М
ЩМ	Na	0.26±0.02	0.30±0.02	0.4±0.1	0.4±0.1	0.4±0.1	0.29±0.03	0.39±0.04
	K	0.27±0.02	0.32±0.04	0.4±0.1	0.42±0.03	0.38±0.03	0.32±0.03	0.42±0.04
	Rb	0.30±0.05	0.30±0.05	0.36±0.04	0.39±0.05	0.39±0.06	0.43±0.06	0.49±0.04
	Cs	0.31±0.07	0.31±0.06	0.4±0.1	0.33±0.06	0.32±0.06	0.37±0.03	0.32±0.08
ЩЗМ	Ca	0.10±0.01	0.20±0.02	0.20±0.02	0.10±0.01	0.20±0.02	0.10±0.02	0.20±0.02
	Sr	0.6±0.1	0.7±0.1	0.9±0.2	0.6±0.1	0.5±0.1	0.7±0.1	0.8±0.2
	Ba	0.7±0.1	0.6±0.1	0.7±0.1	0.6±0.1	0.6±0.1	0.9±0.2	0.7±0.1
Переходные и другие металлы	Fe(II,III)	0.37±0.01	0.35±0.06	0.81±0.01	2.9±0.1	4.5±0.1	24±2	60±6
	Cr	0.40±0.03	0.31±0.03	0.39±0.03	0.37±0.03	0.42±0.03	0.45±0.03	0.61±0.05
	Zr	0.6±0.1	0.5±0.1	0.46±0.05	0.43±0.09	0.40±0.08	0.34±0.08	0.54±0.09
	Mn	0.30±0.05	0.38±0.07	0.41±0.05	0.39±0.07	0.47±0.07	0.51±0.08	0.7±0.01
	Sc	0.31±0.02	0.34±0.01	0.38±0.01	0.38±0.03	0.41±0.01	0.40±0.01	0.50±0.01
	Zn	3.5±0.1	13.0±0.4	76±4	140±8	49±2	73±4	43±2
	Co	0.5±0.1	0.5±0.1	0.5±0.1	0.5±0.1	0.5±0.1	0.6±0.1	2.1±0.5
	Hf	7±1	2.8±0.5	1.7±0.3	1.6±0.3	1.2±0.3	0.7±0.1	0.10±0.01
Sb(III,V)	2.9±0.1	1.5±0.1	1.2±0.1	1.4±0.1	2.9±0.1	25±0.04	54±0.08	
РЗМ	Eu	0.38±0.04	0.32±0.03	0.38±0.05	0.37±0.04	0.40±0.03	0.40±0.05	0.47±0.05
	Ce	0.39±0.01	0.32±0.01	0.37±0.01	0.36±0.01	0.38±0.01	0.38±0.01	0.46±0.01
	Gd	0.4±0.1	0.35±0.05	0.5±0.1	0.44±0.08	0.45±0.09	0.35±0.02	0.44±0.08
	Sm	0.32±0.02	0.34±0.02	0.38±0.02	0.38±0.02	0.38±0.02	0.40±0.02	0.51±0.03
	Tb	0.36±0.03	0.26±0.02	0.35±0.04	0.33±0.03	0.42±0.04	0.33±0.03	0.46±0.06
	Yb	0.4±0.1	0.4±0.1	0.4±0.1	0.5±0.1	0.4±0.1	0.4±0.1	0.44±0.01
	La	0.5±0.1	0.5±0.1	0.6±0.1	0.5±0.1	0.5±0.1	0.5±0.1	0.6±0.1
	Th	0.9±0.2	1.4±0.2	1.0±0.2	0.9±0.2	0.8±0.1	0.8±0.1	1.2±0.2
НМ	Se	0.8±0.2	0.9±0.2	2.1±0.4	3.3±0.5	4.2±0.9	7±1	12±3
	As	0.4±0.1	0.44±0.09	0.5±0.1	0.5±0.1	0.5±0.1	1.2±0.3	6±1

В этих условиях коэффициенты распределения Ca и Sc имеют значения $D \leq 0.5$ во всем диапазоне концентраций HCl. As и Sb перед облучением удаляются из образца в процессе прокаливании при $t = 600$ °С. Образцы содержали до $n \times 10^2$ мг кг⁻¹ W и Ag. В этом методе W и Ag были частично переданы в нерастворимый осадок в виде WO₄ и AgCl, в процессе растворения образца в HF, царской водке и HCl. Нерастворимые WO₄ и AgCl удаляли из анализируемого раствора путем фильтрации. Таким образом, в системе высокоосновный анионит А400 в Cl⁻ форме – 0.2 М HCl создаются наиболее оптимальные условия для отделения Pt, Re, Ir Au и анионных комплексов Ag от Sc, Ca, Ti, Fe и других неблагородных элементов. Пики полного поглощения определяемых элементов в спектре γ -излучения образца (смолы) могут быть точно идентифицированы через несколько минут после элюирования.

Для оптимизации объема элюата построены кривые элюирования Na, K, Cs, Ca, La+Ln, Fe, Sc, Co, Mn, As и Sb в хроматографической системе А400 в Cl^- форме – 0.2 М HCl . Для этого 200 мг облученного образца 582-28-12 перевели, согласно методике, в 2 мл 0.2 М HCl . Раствор образца объемом 2 мл переносили в хроматографическую колонку и элюировали элементы в 40 мл 0.2 М HCl со скоростью 0.5 мл/мин. Основная масса Na, K, Cs, Ca, La+Ln, Fe, Sc, Co, Mn, As и Sb элюируется в первые 30–40 мл элюента (рисунок 3.23). На рисунке 3.23 приняты обозначения: A_0 и A_i – радиоактивность элемента в исходном растворе и в i -ой аликвоте элюата ($V_i = 1$ мл); V – объем элюата. Оптимальная высота слоя сорбента была определена по профилю распределения по длине колонки L осажденных на смоле радионуклидов определяемых элементов. Профили распределения Re, Pt, Ir Au и Ag измеряли в присутствии макроколичеств матричных радионуклидов (рисунок 3.24). Как видно из рисунка, Pt, Au, Ag, Re задерживаются в первых 5–6 см колонки. Для полного удержания Ir, Au, Pt, Ag, Ir и Re в хроматографической колонке и отделения их от матричных элементов был использован слой смолы в 10 см.

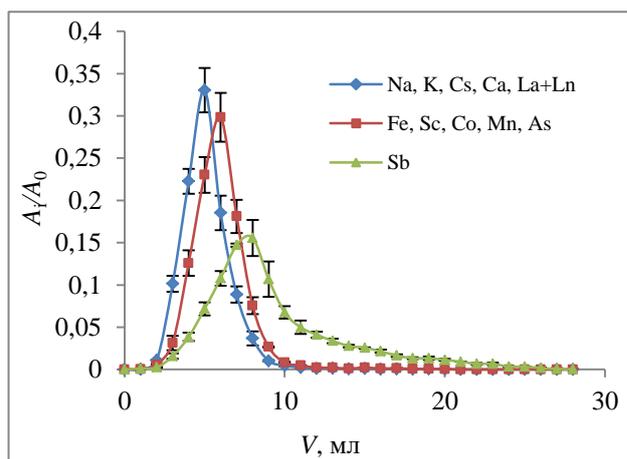


Рисунок 3.23 – Кривые элюирования в системе А400 Cl^- форме – 0.2 М HCl

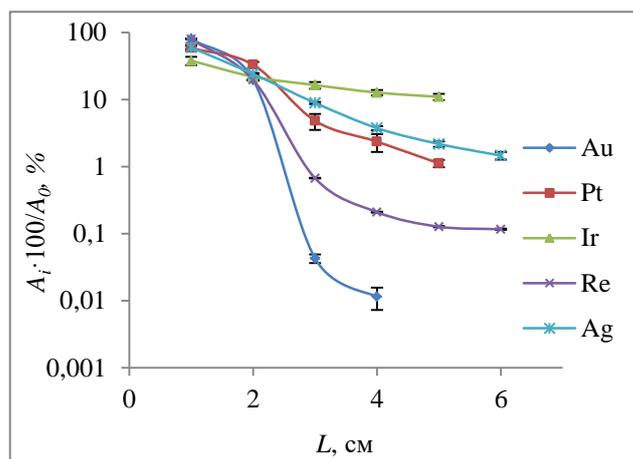


Рисунок 3.24 – Профили распределения в системе А400 Cl^- 0.2 М HCl по длине колонки L

Входная скорость счета НРGe детектора в 5 раз меньше, а соотношение сигнал – фон в 82 раз лучше при регистрации пика полного поглощения ^{199}Hg с $E_\gamma = 158.3$ кэВ в спектре гамма-излучения образца, прошедшего ионообменное хроматографическое разделение по сравнению со спектром неразделенного образца. Спектры, зарегистрированные в процессе выполнения инструментальной и радиохимической методик нейтронно-активационного анализа образца 582 29-12 кварц-адулярной жилы «Карлик», представлены на рисунке 3.25.

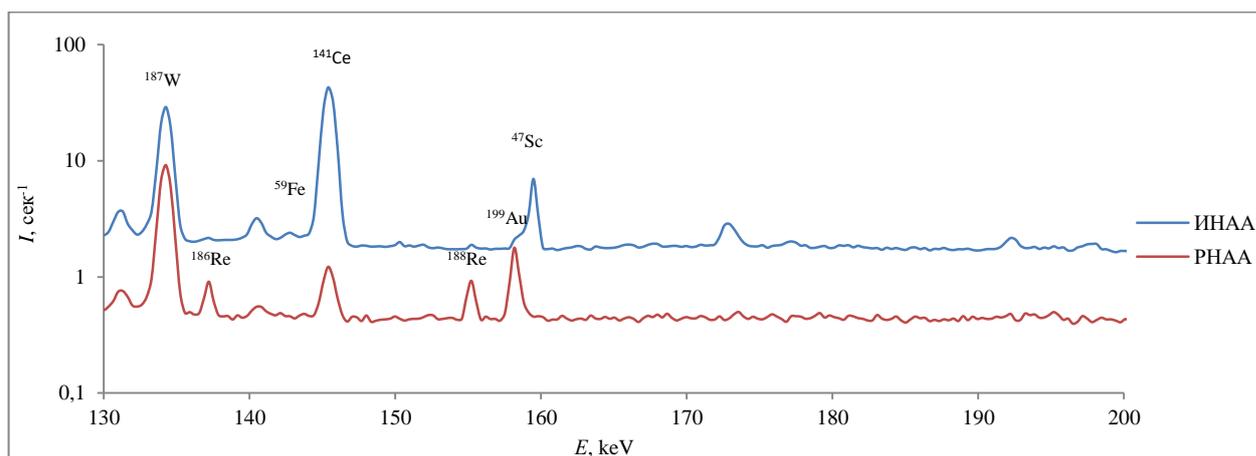
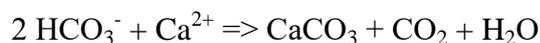


Рисунок 3.25 – Спектры γ -излучения образца 582 29-12

В спектре видны пики полного поглощения, соответствующие линиям гамма-излучения ^{187}W (134.2 кэВ), ^{186}Re (137.16 кэВ), ^{188}Re (155.04 кэВ), ^{59}Fe (142.6 кэВ), ^{141}Ce (145.4 кэВ), ^{199}Au (158.38 кэВ), ^{47}Sc (154.3 кэВ), ^{99}Mo (140.47 кэВ). Время выдержки образца после облучения для инструментальной и радиохимической методик составило 3 и 2 дня соответственно. В природе вольфрам встречается в основном в форме двух минералов: вольфрамит $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})\text{WO}_4$ и шеелит CaWO_4 . Месторождения вольфрама, как правило, имеют геотермальное происхождение. Повышенное содержание аниона угольной кислоты HCO_3^- в геотермальных растворах приводит к образованию карбонатов кальция и натрия



Отжиг образцов при 600 °С приводит к спеканию вольфрамита $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})\text{WO}_4$ с карбонатами. В результате такого спекания образуются вольфраматы. Вольфрамат натрия растворяется в воде. При добавлении концентрированной HCl к водному раствору вольфраматов в растворе появляется нерастворимый осадок вольфрамовой кислоты. Когда концентрация HCl в растворе становится 8 М и выше, осадок вольфрамовой кислоты растворяется. Это связано с образованием оксихлоридных комплексных анионов WO_2Cl_3^- . Вольфрам, находящийся в растворе в виде таких комплексных анионов, может легко восстановиться металлами и солями. По мере восстановления в растворе образуются анионы WOC_5^{2-} , $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ [88]. Вольфрамат кальция CaWO_4 (шеелит) растворяется только в концентрированной соляной кислоте с образованием нерастворимого оксида вольфрама(VI) WO_3 . Анионный комплекс вольфрамита регистрируется в виде γ -излучения ^{187}W с $E_\gamma = 134.2$ кэВ в спектре анионной смолы, через которую был пропущен раствор образца. Зависимость отношения $m_{\text{so}}/m_{\text{sa}}$ от C_{w} в образце дана на рисунке 3.26, где m_{so} и m_{sa} – масса растворимого W (анионных комплексов в растворе) и нерастворимого W (остаток на фильтре) соответственно, C_{w} – концентрация W в образце.

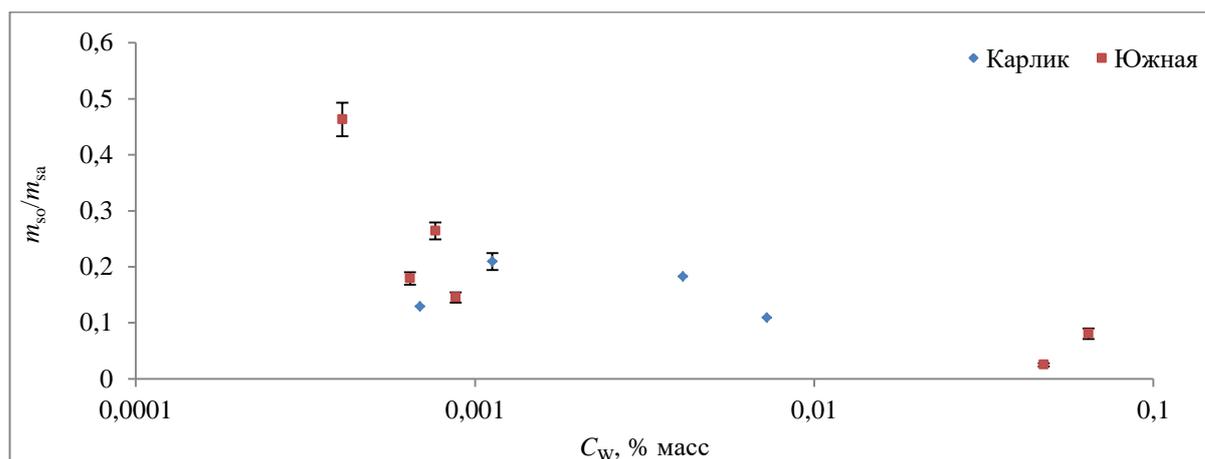


Рисунок 3.26 – Изменение доли растворимых в 0.2 М HCl анионных комплексов W в зависимости от его содержания в образце

Из рисунка 3.26 видно, что в образцах жилы «Карлик» соотношение W в растворе (в анионной форме) и на фильтре (в форме нерастворимого осадка) меняется незначительно. Из этого можно заключить, что, возможно, не менее 20 % W находится в образцах в форме вольфрамита, а остальное – в форме шеелита. В образцах из жилы «Южная» увеличение концентрации W, возможно, связано с ростом содержания шеелита, поскольку количество анионного комплекса в растворе (на смоле) уменьшается с ростом содержания вольфрама в образцах.

Серебро присутствует в образце в форме определенного количества сульфидов (Ag_2S , Ag_2S , $\text{Ag}_{1.2}\text{Cu}_{0.8}\text{S}$, Ag_3AsS_3 , Ag_3AuS_2 , $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot [\text{OH}]_6$), сульфосолей ($n\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{X}_2\text{S}_3$, где $\text{X} = \text{As}^{3+}$, Sb^{3+} , Bi^{3+}), галогенидов (AgCl , $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$, AgBr , AgI) и в самородном состоянии. Когда сульфид серебра взаимодействует с HCl, в растворе образца формируются анионные комплексы $\text{Ag}(\text{SH})_2^-$ вместе с нерастворимым хлоридом серебра [80]. Водорастворимые анионные комплексы $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{AgCl}_3]^{2-}$, $[\text{AgCl}_4]^{3-}$, $[\text{AgBr}_3]^{2-}$ и т.д. также могут формироваться в растворе, когда галогениды серебра растворяются в присутствии галогенидов щелочных металлов [80], [89], [90]. Например: в солянокислых растворах хлоридов щелочных металлов растворимость AgCl возрастает с образованием растворимых анионных комплексов серебра. AgCl частично растворяется с образованием анионного комплекса $[\text{AgCl}_2]^-$, если концентрация KCl в растворе составляет 0.1–0.5 М; при увеличении концентрации KCl до 1.5 М образуются растворимые комплексы $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{AgCl}_4]^{3-}$ и $[\text{AgCl}_3]^{2-}$. Дальнейшее увеличение концентрации KCl приводит к образованию только $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ комплекса [80], [90].

После химического разложения в концентрированных кислотах, в растворе 0.2 М соляной кислоты, серебро находится в виде нерастворимого хлорида серебра и растворимых анионных комплексов. От 75 до 100 % серебра находится в форме нерастворимого хлорида

серебра в растворах образцов жилы «Южная», который соответствует, скорее всего, самородному серебру (см. рисунок 3.27).

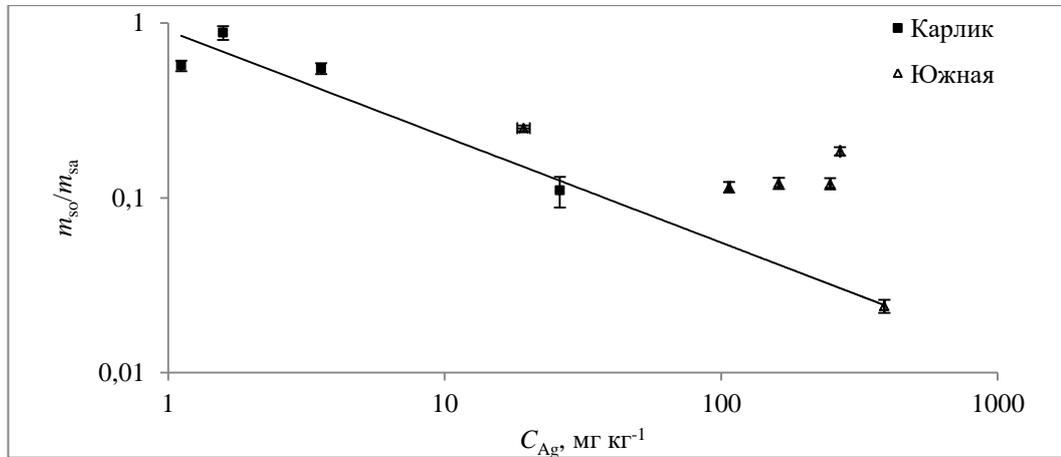


Рисунок 3.27 – Зависимость m_{so}/m_{sa} от концентрации Ag для образцов кварц-адулярных жил

В растворах образцов жилы «Карлик» содержание нерастворимой формы серебра изменяется от 0 до 90 % и, возможно, соответствует сульфидной или галогенной форме серебра. График зависимости величины m_{so}/m_{sa} от C_{Ag} представлен на рисунке 3.27. Величины m_{so} и m_{sa} – масса растворимого Ag (в растворимых анионных комплексах) и нерастворимого Ag (AgCl на беззольном фильтре) соответственно, C_{Ag} концентрация Ag в растворе. Рисунок 3.28 демонстрирует корреляцию между содержанием брома и серебра в образцах. Природный минерал бромаргерит AgBr из класса галогенидов Ag(Cl,Br) нерастворим в воде и HNO₃. В растворе царской водки растворяется с образованием нерастворимого хлорида серебра AgBr + HNO₃ + HCl = AgCl + NO₂ + H₂O + ½ Br₂. Степень перехода серебра в хлорид в этом случае составила 97.8–98.5 % [80].

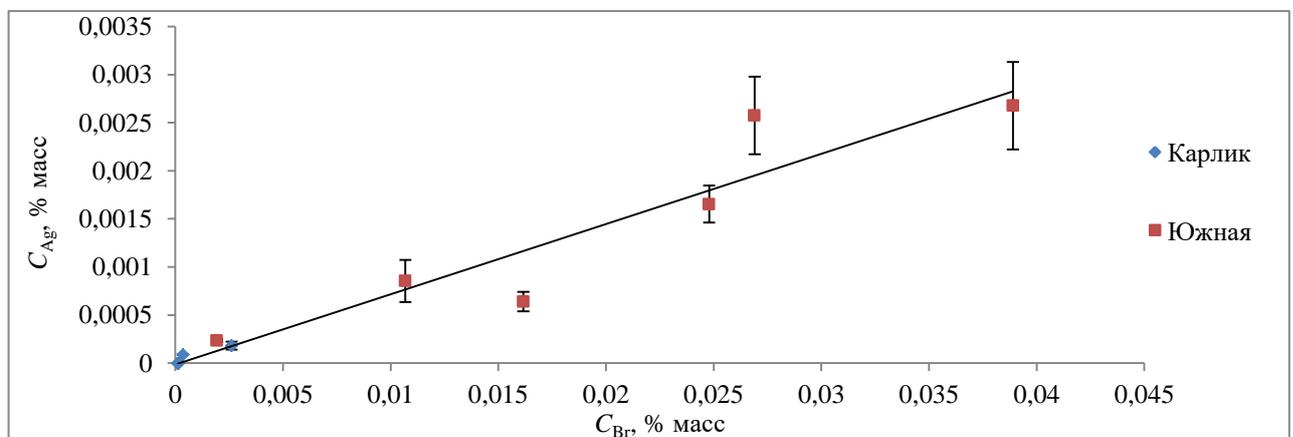
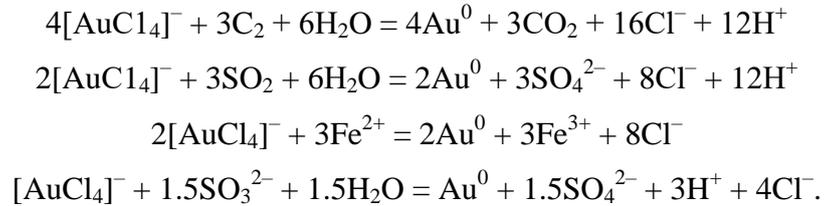


Рисунок 3.28 – Корреляция между содержанием брома и серебра в образцах

При растворении золота в царской водке образуется золотохлористоводородная кислота, которая, как и ее соли, хорошо растворяется в воде. Тетрахлороаурат-анион AuCl_4^- является сильным окислителем, стандартный потенциал $E_{3/0}^0 = 1.000 \text{ В}$ [91] ($\text{AuCl}_4^- + 3 \text{ e} = \text{Au}^0 + 4 \text{ Cl}^-$). Тетрахлороаурат-анион способен окислять многие вещества, восстанавливаясь до металлического золота(I). В качестве восстановителя может выступать хлорид олова (II), углерод, оксид углерода (II), диоксид серы, сернистый газ, железо(II) и т.д., например:



В нашем случае значительных количеств олова в образцах не было замечено, а углерод и оксид углерода удаляли из образца при прокаливании в процессе пробоподготовки. В растворе, в основном, находится железо (III), поскольку железо (II) менее устойчиво и быстро переходит в железо (III). Контроль наличия коллоидного золота в растворе необходим в процессе анализа. Порядка 97–100 %, 95–98 % и 97–99 % Au, Pt и Re присутствует в форме растворимых комплексов в растворе образцов жил «Карлик» и «Южная».

На рисунке 3.29 представлены результаты измерения концентрации Au, Pt, Ag и Re, полученные с помощью ИНАА и РНАА. Совпадение результатов определения концентрации Au, Pt, Ag и Re, полученных с помощью двух этих методик, подтверждает эффективность ионообменного выделения искоемых элементов из образца. Неполное соответствие результатов определения содержания платины в инструментальной и радиохимической методике определяется плохой формой ее аналитического пика полного поглощения в спектре гамма-излучения анализируемых образцов при инструментальном анализе.

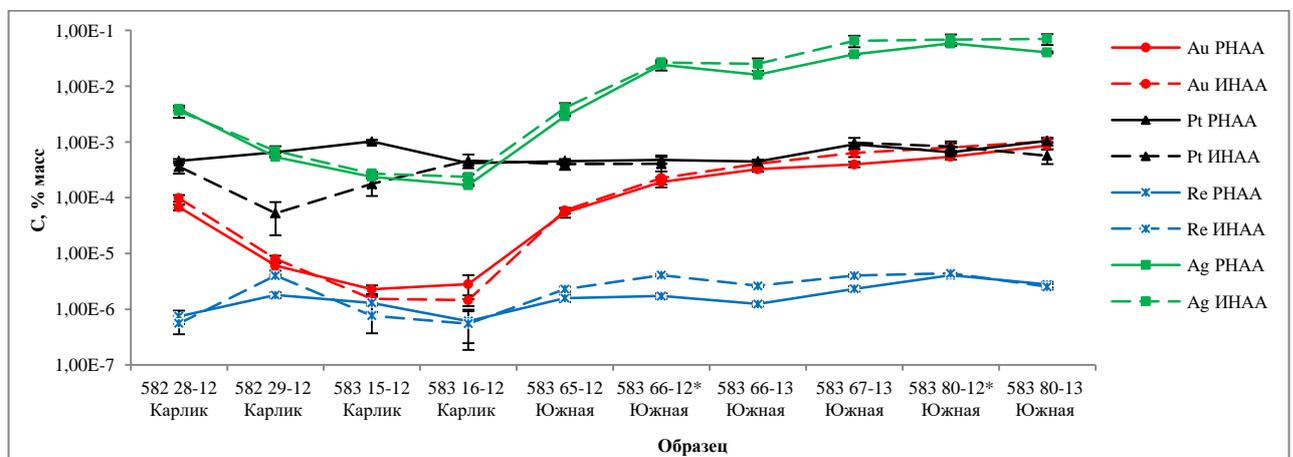


Рисунок 3.29 – Содержание Au, Pt, Ag и Re в образцах кварц-адулярных жил «Карлик» и «Южная», измеренные с помощью методик ИНАА и РНАА

Химические выходы (ХВ) по Au, Pt, Ir, Pd и Re в ионообменной хроматографической системе А400 в Cl⁻ форме – 0.2 М HCl близки к 100 %. Если в рассматриваемой методике учитывать нерастворимый остаток хлорида серебра, химический выход Ag близок к 100 % (RSD = 5–10 %). Так, для образца массой 100 мг при объемах элюента и элюата 5 и 40 мл соответственно химический выход Au 94 %, Pt 91 %, Re 70 % и Ir 83 % при RSD = 10–25 %. Поэтому основные части определяемых элементов элюировали в 50 мл элюата. В таблице 3.20 даны результаты определения содержания Pt, Re, Ir, Ag и Au в образцах кварц-адулярных жил «Карлик» и «Южная» из Милоградовского золото-серебряного месторождения, полученные с помощью РНАА. Таким образом, анионообменная хроматографическая система высокоосновный анионит А400МВ в Cl⁻ форме – 0.2 М HCl может быть использована для отделения Pt, Re, Ir Au и анионных комплексов Ag от Fe, Ca, Sc, Ti и других неблагородных металлов в кварц-адулярных образцах. Пределы обнаружения Au, Pt, Re, Ir, и Ag радиохимической методики равны $3 \cdot 10^{-9}$ %, $2 \cdot 10^{-8}$ %, $8 \cdot 10^{-8}$ %, $7 \cdot 10^{-7}$ % и $1 \cdot 10^{-8}$ %, соответственно при RSD 3–25 %, $P = 95$ %. Комбинация инструментального и радиохимического нейтронно-активационного анализа позволила определить 40 элементов с пределом обнаружения $n \times (10^{-6} - 10^{-10})$ % при RSD 3–25 %, $P = 95$ %. В результате проведенных измерений было подтверждено наличие платинового оруднения в образцах жил «Карлик» и «Южная» Милоградовского эпитеpmального золото-серебряного месторождения.

Таблица 3.20 – Содержание Au, Pt, Re, Ir и Ag (% масс) в образцах кварц-адуляровых жил «Карлик» и «Южная» Милоградовского золото-серебряного месторождения

Образец	Au	Pt	Re	Ag	Ir
582 28-12	$(6.8 \pm 0.8) 10^{-5}$	$(4.6 \pm 0.4) 10^{-4}$	$(7.5 \pm 2) 10^{-7}$	$(3.9 \pm 0.2) 10^{-3}$	$(5.2 \pm 3) 10^{-5}$
582 29-12	$(6 \pm 1) 10^{-6}$	$(6.6 \pm 0.3) 10^{-4}$	$(1.8 \pm 0.2) 10^{-6}$	$(5.4 \pm 0.6) 10^{-4}$	
583 15-12	$(2.3 \pm 0.4) 10^{-6}$	$(1.0 \pm 0.1) 10^{-3}$	$(1.3 \pm 0.4) 10^{-6}$	$(2.4 \pm 0.2) 10^{-4}$	$(1.3 \pm 0.8) 10^{-4}$
583 16-12	$(2.8 \pm 0.6) 10^{-6}$	$(4.2 \pm 0.3) 10^{-4}$	$(6 \pm 2) 10^{-7}$	$(1.7 \pm 0.1) 10^{-4}$	$(7.4 \pm 0.3) 10^{-5}$
583 65-12	$(5.4 \pm 0.9) 10^{-5}$	$(4.5 \pm 0.4) 10^{-4}$	$(1.6 \pm 0.2) 10^{-6}$	$(2.9 \pm 0.1) 10^{-3}$	
583 66-12*	$(1.9 \pm 0.2) 10^{-4}$	$(4.7 \pm 0.6) 10^{-4}$	$(1.7 \pm 0.2) 10^{-6}$	$(2.4 \pm 0.4) 10^{-2}$	
583 66-13	$(3.2 \pm 0.3) 10^{-4}$	$(4.5 \pm 0.3) 10^{-4}$	$(1.3 \pm 0.1) 10^{-6}$	$(1.6 \pm 0.1) 10^{-2}$	$(8 \pm 2) 10^{-5}$
583 67-13	$(3.9 \pm 0.4) 10^{-4}$	$(9.1 \pm 0.7) 10^{-4}$	$(2.3 \pm 0.2) 10^{-6}$	$(3.7 \pm 0.1) 10^{-2}$	
583 80-12*	$(5.4 \pm 0.6) 10^{-4}$	$(6.6 \pm 0.4) 10^{-4}$	$(4.1 \pm 0.1) 10^{-6}$	$(5.8 \pm 0.2) 10^{-2}$	
583 80-13	$(8.7 \pm 0.9) 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.1) 10^{-3}$	$(2.8 \pm 0.3) 10^{-6}$	$(4.0 \pm 0.2) 10^{-2}$	$(2.5 \pm 0.8) 10^{-4}$

3.4 Межлабораторное сравнительное определение концентрации Re в углеродистых горных породах методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и инструментального нейтронно-активационного анализа

Цель настоящей работы – оценить возможность корректного определения низких содержаний рения в углеродсодержащих горных породах со сложной матрицей. В данном случае в углеродистых аргиллитах (диктионемовых сланцах) методами ИСП-МС и ИНАА, и предложить методики выполнения измерений рения с требуемой точностью в указанных горных породах на примере металлоносных углеродсодержащих аргиллитов. Проведение межлабораторного сравнительного анализа образцов в ДВГИ ДВО РАН (ИСП-МС) и ПИЯФ (НАА) для выяснения природы повышенных содержаний рения в углеродистых аргиллитах (диктионемовых сланцах) Прибалтийского сланцевого бассейна.

В современной промышленности значительно возрос интерес к рению и его соединениям в связи с их уникальными физическими и химическими свойствами. Незначительное легирование некоторых металлов и сплавов Re увеличивает их прочность и пластичность при низких температурах. Стабильность структуры и длительная работа без разрушений при больших циклических колебаниях температуры делает его перспективным материалом в разных областях науки и техники [92].

Рений относится к очень дорогим металлам. Этот элемент является наименее распространенным в земной коре. Его весовой кларк составляет 0.0007 г/т [93]. Рений присутствует в качестве изоморфной примеси во многих минералах ряда халькофильных элементов, в породах и метеоритах, очень редко встречаясь в собственной минеральной форме [59].

Важнейшими источниками сырья для получения рения в промышленном масштабе являются преимущественно медные и молибденовые сульфидные руды эндогенного и экзогенно-эпигенетического генезиса. Так как содержание Re в рудах очень низкое, его извлекают как попутный продукт.

Пока единственным в мире собственным рудопроявлением рения является локальное фумарольное поле колчеданно-серно-редкометалльного типа (с постоянно действующими источниками высокотемпературных флюидов) на вулкане Кудрявый (о. Итуруп, Южные Курилы) [94], [95], [96].

В литературе все чаще появляется информация о нетрадиционных сырьевых источниках рения. Вследствие высокой степени органофильности рений накапливается в осадочных углеродсодержащих породных комплексах большого круга – черных сланцах, углях, шунгитах, природных битумах, нефти. Концентрация Re в этих породах низкая, но большие объемы и

площадь их распространения формируют большие запасы рения [97]. Несмотря на низкое содержание рения в углеродистых седиментолитах, эти источники первичного рения являются перспективным сырьем из-за сопутствующих рению элементов (U, Mo, V, Au, Pt). В частности, такая металлоносность характерна для палеозойских граптолитовых аргиллитов (диктионемовых сланцев) Балтоскандии [98], [99].

В связи с низкими содержаниями и сложным характером распределения рения в этих породах решающую роль в определении значимости и комплексности подобных объектов играет выбор метода определения содержаний такого уровня. Несмотря на высокую чувствительность современных методов, прямое определение рения затруднено вследствие его низких, следовых содержаний в анализируемых объектах и мешающего влияния некоторых матричных элементов. Наиболее перспективными методами определения содержания рения на следовом уровне являются нейтронно-активационный анализ (НАА) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

3.4.1 Методика масс-спектрометрического определения Re в диктионемовых сланцах

Метод ИСП-МС позволяет одновременно определять большой диапазон элементов, в том числе и Re с пределом обнаружения 10^{-9} %. Более того, Re, из-за своей высокой атомной массы, достаточно свободен от изобарических и полиатомных интерференций, что позволяет определять этот элемент методом ИСП-МС с малой погрешностью. Использование ИСП-МС предусматривает перевод образца в раствор. Наиболее приемлемым способом химической пробоподготовки при определении рения может быть кислотное разложение в присутствии окислителя, в частности азотной кислоты [59]. Для разложения исследуемых образцов использовали кислоты HF, HNO₃ и HClO₄. Силикатную матрицу образца разлагали фтористоводородной кислотой, переводя кремний в летучий фторид кремния SiF₄ [100]. Такое разложение удаляет из образца силикатную матрицу, уменьшает солевую нагрузку на спектрометр, что гарантирует наиболее низкие пределы обнаружения определяемых элементов.

Химическая пробоподготовка. Разложение образцов массой 100 мг проводили в тефлоновых бюксах в два этапа. На первом этапе образцы растворяли в 8 мл смеси концентрированных кислот HClO₄, HNO₃ и HF, взятых в соотношении 1:2:5. Разложение проводили 12 часов при 20 °С. На втором этапе разложение проводили в 2 мл концентрированной HF. После каждого этапа разложения растворы упаривали до влажных солей. Для удаления остатков HF добавляли 3–5 мл H₂O и выпаривали до влажных солей. Приливали 1 мл HNO₃, выпаривали и добавляли 5 мл 10 % HNO₃. Бюксы нагревали до полного растворения солей. Растворы переливали в мерные колбы объемом 50 мл и доводили объем

раствора до метки дистиллированной H_2O . Отметим, что при использовании данной схемы разложения и конечного разбавления (фактор разбавления – 5000) представляется возможным также и количественное определение других микроэлементов, в том числе и редкоземельных. Для ИСП-МС измерения рения отбирали по 5 см^3 полученных растворов и добавляли внутренний стандарт In при конечной концентрации в растворе 1 мкг/дм^3 .

В природе рений находится в виде двух изотопов ^{185}Re и ^{187}Re . Для выполнения измерений был выбран изотоп ^{187}Re , несмотря на возможные изобарические интерференции ^{187}Os . Но так как осмий в пробах содержится в крайне низких содержаниях и изотоп ^{187}Os имеет распространенность около 2%, это не оказывает большого влияния на результат по рению. К тому же изотоп ^{187}Re более распространен, чем ^{185}Re , – 62,6% и 37,4% соответственно. Поэтому при измерениях по ^{187}Re чувствительность больше.

В работе использован масс-спектрометр Agilent 7700x фирмы Agilent Technologies, USA. Кварцевая распылительная камера Скотта с Пельтье-охлаждением до 2°C . Система ввода образцов – микроконцентрический распылитель MicroMist, скорость распыления 0.2 мл/с . Горелка Фассела с заземлением, глубина отбора плазмы 7–8 мм. Конусы сэмплера и скиммера – Ni. Характеристики масс-спектрометра Agilent 7700x даны в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Рабочие характеристики масс-спектрометра Agilent 7700x

<i>Плазма</i>	
Мощность ВЧ генератора плазмы	1.5 кВт
Газ для создания плазмы	0.25 л сек^{-1}
Вспомогательный газ N	0.17 л сек^{-1}
Газ носитель Ar	$\approx 0.17 \text{ л сек}^{-1}$
<i>Рабочие режимы измерений</i>	
Режим работы детектора	счетный / аналоговый
Скорость подачи He (газ-реактант)	$\approx 0.083 \text{ мл сек}^{-1}$
Время интегрирования	100 мс
Число параллельных измерений в 1-ом сете	3
<i>Относительное количество двухатомных ионов MO^+/M^+</i>	
Стандартный режим измерений по Se	$\approx 1, \%$
Режим коррекции фона с гелиевой ячейкой по Se	$\approx 0.1, \%$
<i>Относительное количество двухзарядных ионов M^{2+}/M^+</i>	
Стандартный режим измерений по Se	$\approx 1.5, \%$
Режим коррекции фона с гелиевой ячейкой по Se	$\approx 2.5, \%$
<i>Чувствительность</i>	
Стандартный режим измерений по ^{115}In	$\approx 1.5 \cdot 10^{11}$, имп $\text{с}^{-1}\text{Г}^{-1}\text{л}^{-1}$
Режим коррекции фона по ^{115}In	$\approx 4 \cdot 10^{10}$, имп $\text{с}^{-1}\text{Г}^{-1}\text{л}^{-1}$

Для контроля образования в плазме двухатомных и двухзарядных ионов MO^+ , M^{2+} и настройки спектрометра использовали стандартный раствор, содержащий по $1 \text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$ Li, Mg,

Co, Y, Ce, Tl, изготовленные в Agilent Technologies, USA. Серию образцовых растворов ^{187}Re для построения градуировочного графика готовили из сертифицированного стандартного раствора Standard 4 (№ 8500-6942), производства Agilent Technologies, USA. Разведение раствора выполнили весовым методом. Концентрация ^{187}Re в рабочих растворах изменялась в интервале $5 \cdot 10^{-3} - 100 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$. Для минимизации погрешностей определения Re в работе были использованы сертифицированные растворы и реактивы квалификацией не ниже «ос.ч.». Для уменьшения солевого фона растворы образцов подвергались значительному разбавлению.

Верификация методики определения Re в геологических образцах выполнена по стандартным образцам JA-1 и JA-3 (Geological Survey of Japan), содержание Re $4.5 \cdot 10^{-8}$ и $6.5 \cdot 10^{-8}$ % масс соответственно. Контрольные измерения концентрации Re в образцах JA-1 и JA-3 выполнены с RSD 15 % и соответствуют требованиям, предъявляемым в геохимических исследованиях к качеству количественного элементного анализа. Исследования проведены в ЦКП при ДВГИ ДВО РАН.

Для оценки воспроизводимости результатов определения рения методом ИСП-МС дубликаты исследуемых образцов аргиллитов анализировали во ВСЕГЕИ имени А.П. Карпинского (Санкт-Петербург).

3.4.2 Методика нейтронно-активационного определения Re в диктионемовых сланцах

ИНАА позволяет определять элементы в геологических образцах на уровне до $0.01 \text{ г} \cdot \text{т}^{-1}$. ИНАА уже применялся для определения содержания Re в геологических и технологических образцах [101], [102]. На рисунке 3.30 представлен спектр излучения дубликатов данных образцов после нейтронного облучения с аналитической линией рения. Анализ выполнен в лаборатории ядерной спектроскопии ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт» (Гатчина).

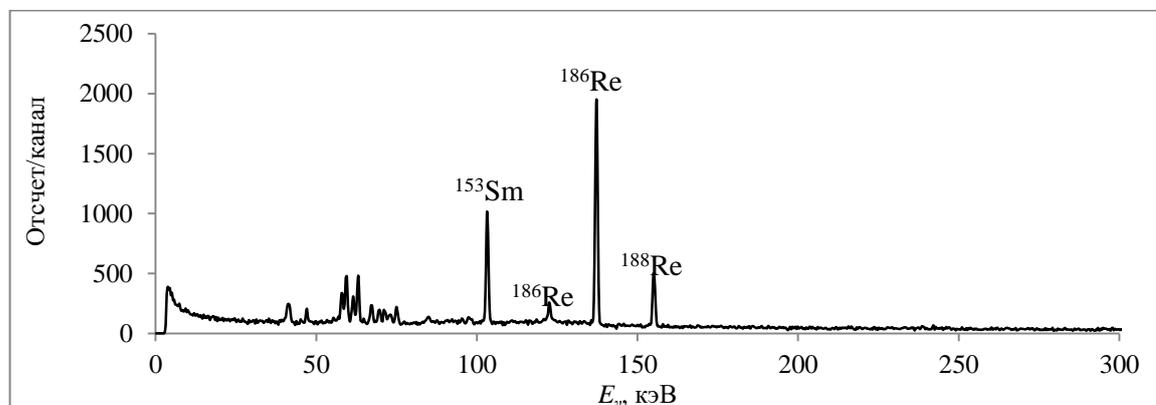


Рисунок 3.30 – Спектр гамма-излучения образца после ионообменного разделения в системе С100 – 0.2 М HCl. Пики полного поглощения ^{186}Re (122.64, 137.16 кэВ), ^{188}Re (155.04 кэВ)

Облучение образцов проведено на реакторе ВВР-М в течение 2 часов при плотности потока тепловых нейтронов $5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$. Регистрацию спектров гамма-излучения облученных образцов проводили через 1 и 2 дня после окончания облучения. Время регистрации спектров 600–3600 секунд. Аналитические линии в спектре гамма-излучения для определения рения приведены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Аналитические линии определения рения в спектре гамма-излучения

Изотоп	E_{γ} , кэВ	$T_{1/2}$
^{188}Re	155.0	16.8 ч
^{186}Re	122.3	3.78 д
^{186}Re	137.2	3.78 д

Поскольку состав образцов содержит большое количество Na, K, As и других сильно активирующихся элементов, а содержание Re очень низкое, нами было применено ионообменное хроматографическое отделение рения от матрицы образца в системе Purolite C100 в H^+ -фоне – 0.2М HCl для его количественного определения. Излучение от облученных исследуемых образцов и образцов сравнения регистрировали спектрометром γ -излучения (Canberra, USA), состоящим из детектора GC2018 (абсолютная эффективность 0.02 %, ПШПВ 1.7 кэВ по γ -излучению Co-60 с энергией 1332.5 кэВ) и МКА Lynx на 32 000 каналов. Спектрометрические данные обрабатывали в пакете программ Genie-2000. В работе использованы растворы фтористоводородной (HF), хлористоводородной (HCl), азотной (HNO_3) кислот и сильнокислотный катионит Purolite C100 H. Для приготовления стандартного раствора рения 30 мг NaReO_4 растворяли в 0.2 М растворе HCl.

Катионит Purolite C100 H с размером зерна 0.3–0.8 мм перед использованием замачивали в дистиллированной воде в течение 24 часов. Перед использованием катионит в течение 60 минут переводили в Cl^- -форму 4 М раствором соляной кислоты, объем которого составлял шесть объемов катионита. Хроматографическое отделение Re от матричных элементов образца (Fe, Sc, Ca, Na, Mn, Cr и других) выполнено на стеклянных колонках (диаметр 1 см, длина 25 см) которые были заполнены сорбентом C100. Высота слоя смолы в колонке 10 см. Непосредственно перед использованием колонки через нее пропускали 3 М раствор соляной кислоты в количестве, равном двум объемам смолы со скоростью 1–2 мл/мин. Затем колонку промывали дистиллированной водой до отсутствия реакции на ионы Cl^- .

Для проведения радиохимического анализа 200 мкл раствора стандартного образца запаивали в кварцевую ампулу и облучали вместе с образцами. После облучения ампулы вскрывали и обрабатывали растворы стандартного образца так же, как и образцы исследуемой породы. Для инструментального нейтронно-активационного анализа использовали

многоэлементный стандарт IAEA-433, который в количестве 30–50 мг также был запаян в кварцевую ампулу из высокочистого кварцевого стекла Suprasil фирмы Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG. Для проведения анализа были взяты образцы черных сланцев, предоставленные ДВГИ ДВО РАН. Для определения содержания Re использовали высушенные до постоянной массы образцы. Масса навесок составляла 0.3–0.5 г. Образцы запаковывали в алюминиевые конверты и вместе с ампулами, содержащими раствор стандартного образца рения, запаивали в большую кварцевую ампулу и облучали 2 ч в мокром канале реактора ВВР-М при потоке тепловых нейтронов $5 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Через день после облучения образцы последовательно растворяли в концентрированной кислоте HF и царской водке. После этого раствор переводили в хлоридную форму концентрированной HCl. Для этого первичный раствор упаривали до влажных солей при $t = 40^\circ \text{C}$. Дважды приливали по 2 мл концентрированной соляной кислоты и выпаривали до влажных солей. Температуру раствора не поднимали выше 50°C для того, чтобы избежать потерь рения в виде летучих соединений. К влажному остатку приливали 2 мл раствора 0.2 молярной соляной кислоты. Раствор переливали в хроматографическую колонку. Скорость элюирования раствора в колонке $0.3\text{--}0.5 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$. Рений переводили в элюат 40–50 мл 0.2 М раствора HCl. После этого регистрировали спектр гамма-излучения элюата. Образцы сравнения рения обрабатывали так же, как и исследуемые образцы. Время регистрации спектров 600–3600 секунд. Инструментальная методика нейтронно-активационного анализа позволила определить кроме Re еще 28 элементов с пределами обнаружения в диапазоне от 10^{-4} до $10^{-8} \%$ [103], [104].

В таблице 3.23 приведены концентрации Re в пробах одних и тех же образцов углеродистых аргиллитов (диктионемовых сланцев) измеренные в ДВГИ, ВСЕГЕИ и ПИЯФ.

Таблица 3.23 – Результаты определения Re ($\text{г}\cdot\text{г}^{-1}$) в образцах диктионемовых сланцев методами ИСП-МС (ДВГИ и ВСЕГЕИ) и ИНАА (ПИЯФ)

№ пробы	ВСЕГЕИ	ДВГИ	ПИЯФ
30797	0.12	0.14	0.15
30805	0.12	0.17	0.10
24555	0.087	0.11	-
30793	0.095	0.11	0.06
23812	0.13	0.14	0.15
30822	0.091	0.11	0.097
24566	0.10	0.12	0.12
24573	0.11	0.13	0.12
23784	0.22	0.22	0.19
30808	0.23	0.27	0.26
ИДС-44/013	-	0.12	0.13
ИДС-46/013	-	0.12	0.14

В соответствии с ОСТ 41-08-214-04 для оценки правильности и прецизионности результатов определения рения в анализируемых образцах были рассчитаны величины относительного расхождения D_r , % между результатами, полученными в Центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН (ИСП-МС анализ) и лаборатории ядерной спектроскопии ПИЯФ (ИНАА) в сравнении с результатами, полученными в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ [105]. Результаты определения, полученные во ВСЕГЕИ, были взяты за опорные. Величина относительного расхождения D_r в процентах между полученным и опорным результатами рассчитана по формуле: $D_r = \frac{2|C_p - C_k|}{(C_p + C_k)} 100\%$, где C_p – результат измерения (полученный), C_k – опорный результат. В таблице 3.24 приведены значения относительных расхождений результатов определения рения в образцах диктионемовых сланцев.

Таблица 3.24 – Значения относительных расхождений результатов определения содержания рения методами ИСП-МС и ИНАА

№ пробы	Относительное расхождение D_r , %	
	ДВГИ – ВСЕГЕИ	ПИЯФ – ВСЕГЕИ
30797	15.38	22.20
30805	34.48	18.18
30793	14.63	45.16
23812	7.41	14.29
30822	18.91	3.19
24566	18.18	18.18
24573	16.67	8.69
23784	0.00	14.63
30808	16.00	38.20

Сравнительный анализ полученных данных показал допустимое относительное расхождение результатов, полученных методами ИСП-МС и ИНАА, которое по требованиям ОСТ 41-08-214-04 при содержаниях рения такого уровня не должно превышать 70 %.

3.4.3 Заключение

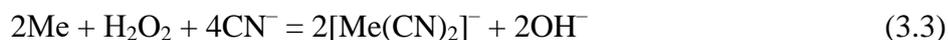
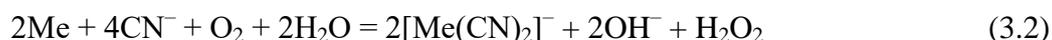
В результате сравнительных исследований, направленных на оптимизацию методик определения низких содержаний рения в углеродистых аржиллитах, показана возможность применения предлагаемых методик с использованием высокочувствительных инструментальных методов анализа. На основе сопоставления экспериментальных данных, полученных в трех независимых лабораториях, доказана перспективность использования методов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и нейтронно-активационного анализа для количественной оценки с требуемой точностью рениеносности углеродистых

пород. Это открывает широкие возможности массовой аналитической оценки следовых содержаний рения в горных породах с углеродсодержащей алюмосиликатной матрицей и, как показали дополнительные исследования, в шунгитах и углях.

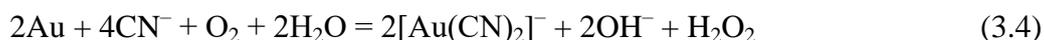
Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 16-55-53122 ГФЕН_а).

3.5 Определение концентрации золота и серебра в хвостах золотодобывающей промышленности

Самым распространенным методом извлечения Au и Ag из руды является цианирование. Метод основан на способности Au и Ag растворяться в слабых растворах щелочных цианидов по реакции: $2\text{Au} + 4\text{NaCN} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 2\text{NaOH}$. До настоящего времени в мировой практике 90–95 % добытой руды обрабатывается методом цианирования для извлечения Au и Ag. Методом цианирования можно извлечь из руды 80–85 % Au и Ag [106]. Метод состоит из двух реакций. Первая реакция – окисление Au и Ag кислородом воздуха до однозарядного иона Me^+ , вторая реакция – образование водорастворимых комплексных анионов $[\text{Me}(\text{CN})_2]^-$ [107].



Для Au интенсивность реакции (3.3) незначительна, и процесс описывается реакцией (3.4):



Вся перекись водорода из реакции (3.2) реагирует с Ag согласно химической реакции (3.3). Следовательно, процесс цианирования серебра лучше описывается суммарной реакцией:



В результате кучного цианирования образуются растворимые в воде дицианид натрия $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ или дицианид калия $\text{KAu}(\text{CN})_2$.

Задача, которая ставилась в этой работе, – разработать метод одновременного определения содержания Au и Ag для отработки технологии доизвлечения этих элементов из хвостов (глинистые пульпы) Алмалыкского и Чадакского горно-обогатительных комбинатов.

Золото и серебро находились в образцах в виде растворимых соединений дицианоаурата или дицианоаргентата натрия или калия. Обычно сырье и отработанные хвосты горно-обогатительных комбинатов содержат Au, Ag и другие благородные металлы в количествах не более 10^{-4} – 10^{-5} % масс [15], [108], [109], поэтому для измерения их концентрации обычно используют НАА. Однако предварительные исследования образцов складированных хвостов Алмалыкского АГМК и Чадакского ГОК дали концентрацию Au в пределах $7 \cdot 10^{-6}$ – 10^{-5} % масс, а содержание таких элементов, как Na, S, Fe, Cu, As, Sb, составляет от нескольких сот г/т до 3–4 % масс. В результате проведение ИНАА оказывается невозможным.

Поэтому была разработана методика определения Au и Ag в хвостах с их радиохимическим выделением. Экспериментально установили, что при кипячении образца в воде, HBr, царской водке удается почти полностью вымывать Au, Ag, As, Sb, Fe, а также Na, K, Cu, Sc и другие элементы. Химический выход Au и Ag на стадии растворения почти 100 %.

Золото хорошо отделяется в экстракционных системах ТБФ – HCl, ТБФ – H_3PO_4 , ТОА – HCl, ТОА – HNO_3 [16], [17], в ионообменных системах Dowex-1-8 – HCl, Dowex-1-8 – H_3PO_4 , АВ-17 – HNO_3 [18], [19] и некоторых др. Однако почти во всех этих системах Ag не отделяется. К тому же кроме системы АВ-17 – HNO_3 все остальные системы мало селективны. В то же время немногочисленные данные по экстракции [110], [111] и экстракционной хроматографии [16], [112] элементов в системе ТБФ – HBr позволяют предположить, что использование этой системы удобно для отделения Au и Ag. Микроколичество Ag экстрагируются ТБФ $(C_4H_9O)_3P=O$ из хлоридных и бромидных растворов в виде комплексов $HAuCl_2 \cdot 3ТБФ$, $HAuBr_2 \cdot 3ТБФ$. Константы экстракции этих комплексов составляют $2.45 \cdot 10^5$ и $6.13 \cdot 10^9$ соответственно [80]. Макроколичество Au также экстрагируется ТБФ из хлоридных и бромидных растворов в виде комплексов $H[AuCl_4] \cdot 3ТБФ$, $H[AuBr_4] \cdot 3ТБФ$. При экстрагировании Au из растворов 0.03–9 М HCl коэффициент распределения $\sim 10^3$ [113]. Данная система, в отличие от приведенных выше, позволяет с высокой эффективностью и селективностью одновременно отделять и Au, и Ag. Оценка растворимости хлоридных комплексов Ag в растворе HBr показала, что она зависит от температуры и концентрации кислоты. Растворы кислот HCl, HBr, HI содержат ионы (леганда) $L^- = Cl^-, Br^-, I^-$. Эти ионы могут образовывать с ионами Ag^+ комплексы: $Ag^+ + L^- = AgL$, $Ag^+ + 2L^- = AgL_2^-$, $Ag^+ + 3L^- = AgL_3^{2-}$, $Ag^+ + 4L^- = AgL_4^{3-}$. Логарифмы констант образования этих комплексов (β_i) при 298 К даны в таблице 3.25.

Таблица 3.25 – Константы образования галогенных комплексов (β_i) Ag (298 K) [114], [115]

Лиганд, L	Комплекс				
	$lg(\beta_1), AgL$	$lg(\beta_2), AgL_2^-$	$lg(\beta_3), gL_3^{2-}$	$lg(\beta_4), gL_4^{3-}$	$lg(\beta_5), AgL_5^{4-}$
Cl ⁻	3.04	5.04	5.04	5.30	
Br ⁻	4.38	7.34	8.00	8.73	8.44
I ⁻	6.58	11.74	13.68	13.10	

Концентрацию насыщенного раствора по Ag⁺ в кислотах HCl и HBr рассчитывали по формуле: $C_{\Sigma} = \frac{PP_{AgL}}{[L^-]} \cdot (1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4)$ [115] (рисунок 3.31).

Величины произведений растворимости галогенидов серебра в воде при температуре 298 К незначительны: $PP_{AgCl} = 1.78 \cdot 10^{-10}$; $PP_{AgBr} = 5.25 \cdot 10^{-13}$; $PP_{AgI} = 1.06 \cdot 10^{-16}$ [116].

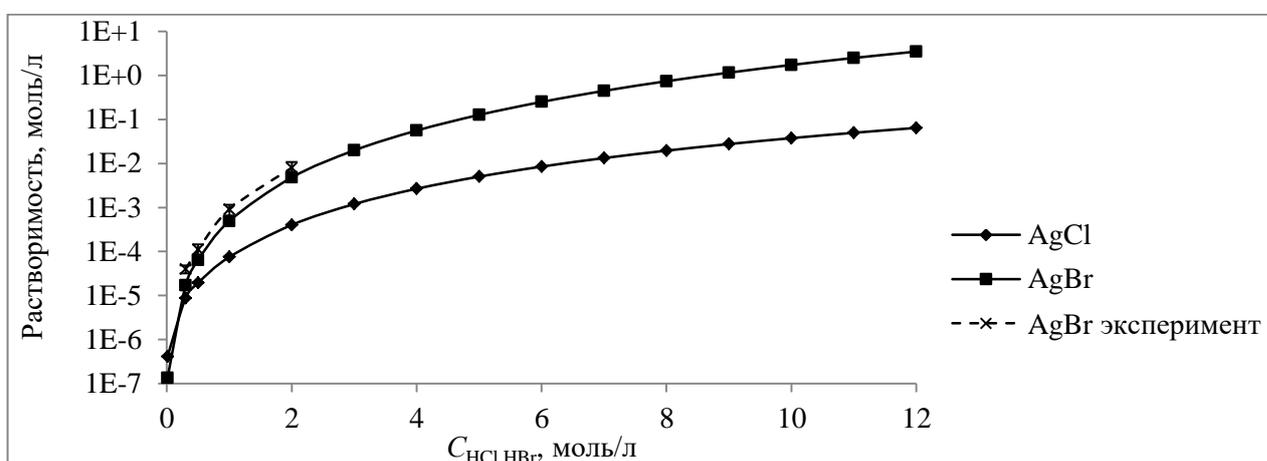


Рисунок 3.31 – Изменение концентрации насыщенного раствора ионов в системе AgCl – HCl и AgBr – HBr от концентрации кислот HCl и HBr

Растворимость галогенных комплексов серебра проверяли экспериментально. Для проверки брали 0.5 г необлученного образца и переносили в кварцевую пробирку. Вначале образец растворяли, согласно методике, в 50 мл смеси концентрированных азотной и соляной кислот квалификации «ос.ч.». Полученный раствор выпаривали при нагревании 50–70 °С до влажных солей. Затем к полученному остатку приливали 1 мл воды и повторно выпаривали до влажных солей. К сухому остатку добавляли облученный 0.1 М стандартный водный раствор AgNO₃ в количестве 0.1 мл (радиоактивная метка). Затем сухой остаток растворяли в 5 мл 1 М HBr при нагревании. После остывания раствора до комнатной температуры его фильтровали через фильтр черная лента. Степень перехода Ag в раствор HBr оценивали по радиоактивности ^{110m}Ag в фильтрате и на фильтре.

Трибутилфосфат (ТБФ) квалификации «ч.д.а.», применяемый в работе, подвергался дополнительной очистке. Трибутилфосфат три раза промывался 5 % раствором Na_2CO_3 , затем пятикратно промывался водой.

Для подготовки сорбента 50 г тефлонового порошка переносили в термостойкую колбу объемом 1 л. Постоянно перемешивая, к тефлоновому порошку по каплям добавляли 25 мл трибутилфосфата. Затем в колбу последовательно вносили 0.1 л 0.1 молярной соляной кислоты и 0.4 л воды. Для десорбции воздуха из твердой фазы колбу 3–5 минут выдерживали при температуре 60–70 °С под разрежением водоструйного насоса на водяной бане. После оседания сорбента на дне колбы нагрев прекращали и охлаждали до комнатной температуры. Сорбент хранили в растворе 0.02 М HCl .

Измерение коэффициентов распределения элементов в системе ТБФ – HBr показало, что наиболее селективное отделение золота и серебра проходит из 1 М HBr (рисунок 3.32). В системе ТБФ – 1 М HBr коэффициенты распределения Au и Ag составляют 3000 и 100 соответственно, а почти все элементы матрицы имеют коэффициенты распределения меньше 1. Только In , Cd и Sn имеют коэффициенты распределения ~ 100 и более, но их содержание было очень низким и не мешало определению Au и Ag .

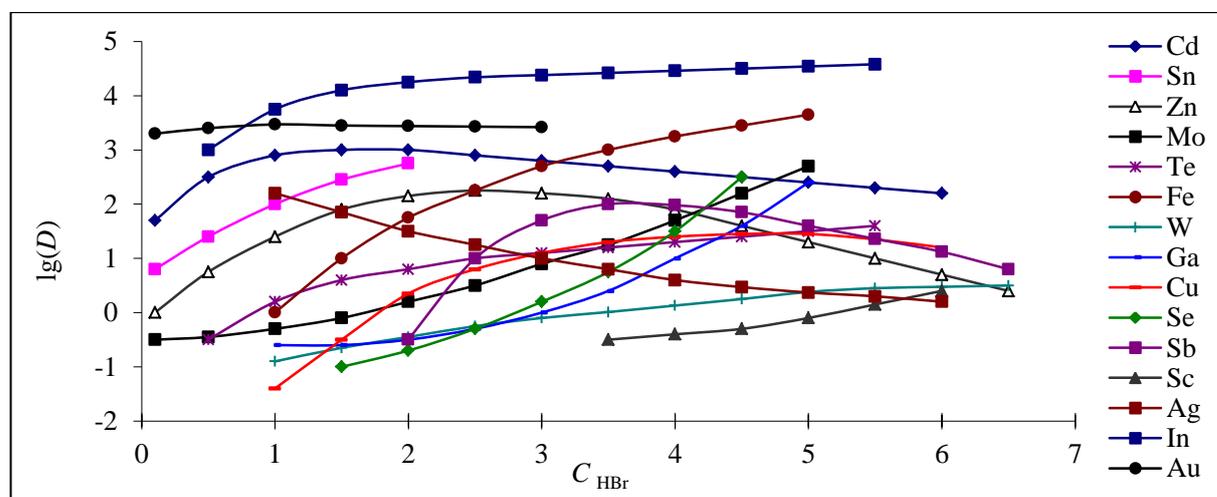


Рисунок 3.32 – Коэффициенты распределения элементов в системе ТБФ – HBr в зависимости от концентрации HBr

Для оценки эффективности разделения, для оптимизации объема элюата и размеров хроматографической колонки измеряли кривые элюирования мешающих элементов и профили распределения Au и Ag по длине хроматографической колонки (рисунки 3.33, 3.34).

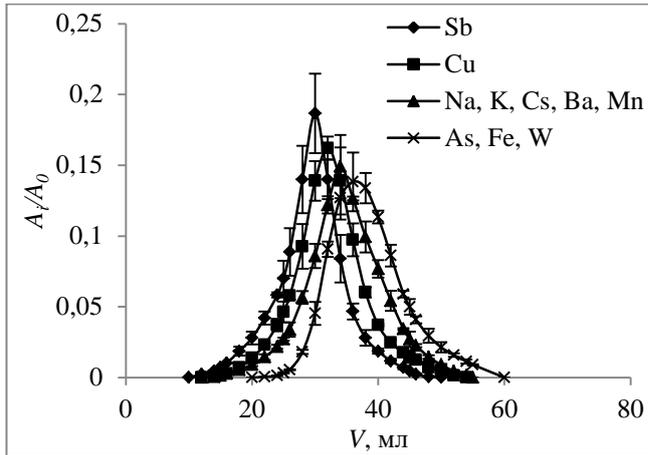


Рисунок 3.33 – Кривые элюирования в системе ТБФ – 1 М НВг

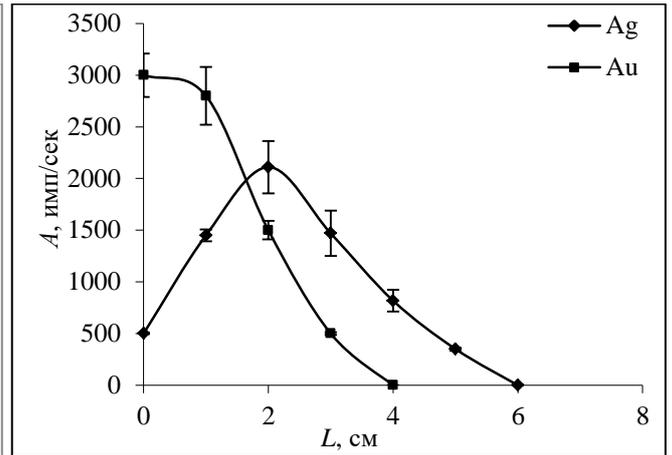


Рисунок 3.34 – Профили распределения Au и Ag по длине колонки в системе ТБФ–1 М НВг

Из рисунков видно, что для вымывания всех мешающих элементов достаточно 60 мл 1 М НВг, при этом почти все золото компактно сконцентрировано в первых 3 сантиметрах колонки. Что касается серебра, то оно так же хорошо сорбируется на колонке, хотя проходит через максимум и имеет несколько более широкий профиль распределения. Полный химический выход Au и Ag по стадиям растворения и разделения составляет 92–95 %.

Анализ образцов по разработанной методике проводили при использовании стандартного образца (SRM Soil 971002) с известным содержанием соответствующих анализируемых элементов (Au, Ag) и элементов примесей (Na, S, Fe, Cu, As, Sb), облучаемых одновременно в кварцевой ампуле нейтронами ядерного реактора ВВР-СМ. В качестве аналитических радионуклидов золота и серебра использовали радионуклиды ^{198}Au ($T_{1/2} = 2.7$ дня, $E_\gamma = 411.8$ кэВ), образующегося по ядерной реакции $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$, а также $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ($T_{1/2} = 255$ дней, E_γ 884.6 и 657.7 кэВ), образующийся по ядерной реакции $^{109}\text{Ag}(n,\gamma)^{110\text{m}}\text{Ag}$.

Методика: исследуемый образец массой 0.05–0.07 г и образцы сравнения облучали в реакторе ВВР-М, плотность потока нейтронов $3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$, время облучения 2 ч, время выдержки после облучения 1 сутки. Легкорастворимые соли $\text{M}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ($\text{M}=\text{Na}$, K) переводили в раствор при кипячении образцов в воде. Раствор отделялся от осадка декантацией. Остаток кипятили в царской водке и фильтровали через стеклянный фильтр Шотта (класс S2, размер пор 40–100 мкм). Промывные растворы выпаривали до влажных солей. Соли растворяли в 2 мл 1 М НВг, объединяли и переносили в хроматографическую колонку (диаметр 0.7 см, высота слоя сорбента 8–9 см). Au и Ag элюировали в 70–75 мл 1 М НВг. Золото и серебро вместе с ТБФ смывали из колонки 25–30 мл ацетона. Ацетон удаляли потоком

воздуха, после чего регистрировали спектр гамма-излучения с помощью спектрометра гамма-излучения. Предел обнаружения золота составляет 0.001 г/т, а серебра 0.5 г/т.

При отработке технологии процесса обогащения в СВЧ поле с дальнейшим доизвлечением Au и Ag из хвостов Чадакского ГОК и Алмалыкского АГМК проанализировано более 50 образцов. В таблицах 3.26 и 3.27 приведены результаты анализа некоторых образцов:

Таблица 3.26 – Результаты анализа хвостов на содержание золота и серебра (Алмалык)

Образец	C _{Au} , г/т			C _{Ag} , г/т		
	Исходный	Крупный	Магнитная фракция	Исходный	Крупный	Магнитная фракция
7Б обожжен.	0.08±0.01	0.09±0.01	0.33±0.05	1.4±0.2	1.3±0.2	7±1
7Ж не обож.		0.14±0.02	0.5±0.1		1.4±0.2	<8.2
7К СМС			0.6±0.1			1.2±0.3

Таблица 3.27 – Результаты анализа хвостов на содержание золота и серебра (Чадак)

	C _{Au} , г/т				C _{Ag} , г/т			
	Исходн.	Средн.	Крупн.	Магн.	Исходн.	Средн.	Крупн.	Магн.
5А	1.25±0.2	0.40±0.06	0.16±0.02	3.2±0.5	28±8	9±3	1.5±0.4	34±9
5Б	0.7±0.1	0.8±0.1	0.40±0.06	2.4±0.4	17±5	5±1	11±3	33±10
5В	0.13±0.02	0.13±0.02	0.06±0.01	0.23±0.03	6±2	4±1	0.7±0.2	6±2
6А	0.30±0.04	0.30±0.04	0.20±0.03	0.7±0.1	4±1	2.1±0.4	0.6±0.2	15±4
7А	0.21±0.03	0.21±0.03	0.25±0.04	1.8±0.3	9±3	0.8±0.2	20±6	20±6
7В	0.7±0.1	1.5±0.2	0.08±0.01	1.8±0.3	9±2	7±2	8±2	34±10
7Е	0.16±0.02	0.20±0.03	0.13±0.02	0.6±0.1	7±2	4±1	4±1	10±3

3.6 Выводы к Главе 3

1. В работе изучено поведение Au, Pt, Ir, Re, Pd и других благородных металлов в катионообменной хроматографической системе С100 в Н⁺ форме – НСl. Измерена зависимость коэффициентов распределения Au, Pt, Re от концентрации НСl, построены кривые элюирования Au, Pt, Ir, Re, Pd и профили распределения по длине хроматографической колонки матричных элементов в системе С100 в Н⁺ форме – 0.2 М НСl. Определены оптимальные условия отделения Au, Pt, Ir, Re, Pd от La+Ln, Cr, Sc, Rb, Zn, Co, Fe, Ca, U, Th. Разработана методика радиохимического анализа образцов тагамита и зювита из кратера Карского метеорита. Комбинация инструментального и радиохимического НАА позволила определить в образцах содержание 32 элементов с ПО $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-9}$ % масс и погрешностью измерения 3–25 %. Подтверждена гипотеза геологов о минерализации Au, Pt, Ir, Re в импактных породах.

2. Измерены константы скорости реакций ионного обмена анионных комплексов [PtCl₄]²⁻ (II), [PtCl₆]²⁻ (IV), [AuCl₄]⁻ (III), [ReO₄]⁻ (VII) на смоле А400 в Сl⁻ и ОН⁻ форме из

раствора 0.2 М HCl. Установлено, что константа скорости реакций ионного обмена больше, когда смола имеет СГ форму. Измерена зависимость коэффициентов распределения Au(III), Pt(II, IV), Re(VII), Ru, Ag и Ir(III, IV) от концентрации HCl в системе А400 – HCl. Установлено что наиболее оптимальные условия для отделения Au(III), Pt(II, IV), Re(VII), Ru, Ag и Ir(III, IV) от благородных металлов создаются в растворе 0.2 М HCl. Получены кривые элюирования для Na, K, Cs, Ca, La+Ln, Fe, Sc, Co, Mn, As и Sb в системе А400 в СГ форме – 0.2 М HCl и профили распределения Au, Pt, Re, Ag и Ir по длине хроматографической колонки. Установлено, что в системе А400 – 0.2 М HCl химические выходы для Au, Ir, Pt и Re равны 94 %, 83 %, 91 % и 70 % соответственно при RSD = 10–25 %.

Разработана методика радиохимического определения содержания Au, Pt, Re, Ir, Ag в образцах кварц-адулярных жил Милоградского золото-серебряного месторождения. Пределы обнаружения методики по Au, Pt, Re, Ir, Ag равны 3×10^{-9} %, 2×10^{-8} %, 8×10^{-8} %, 7×10^{-7} % и 1×10^{-8} %, погрешность измерения 3–25 %. Комбинация инструментального и радиохимического НАА позволила определить 40 элементов с пределом обнаружения $n \cdot (10^{-4} - 10^{-10})$ % и погрешностью измерения 3–25 %. Подтверждено наличие платинового оруднения Милоградского эпитеpmального золото-серебряного месторождения.

3. Измерены коэффициенты распределения Cd, Sn, Zn, Mo, Te, Fe, W, Ga, Cu, Se, Sb, Sc, Ag, In, Au в экстракционно-хроматографической системе ТБФ – HBr при анализе образцов хвостов ГОК. Установлено, что наиболее селективное отделение Au и Ag от остальных элементов, в данной системе происходит из раствора 1 М HBr. Измерены кривые элюирования Cd, Sn, Zn, Mo, Te, Fe, W, Ga, Cu, Se, Sb, Sc, In и профили распределения Au и Ag по длине хроматографической колонки в системе ТБФ – 1 М HBr. Установлено, что химический выход Au и Ag по стадиям растворения и разделения составляет 92–95 %. Предел обнаружения методики по золоту составляет 0.001 г/т, а по серебру 0.5 г/т.

Разработана методика определения содержания Au и Ag в хвостах Чадакского и Алмалыкского ГОК. Проведен анализ образцов в процессе разработки технологии доизвлечения Au и Ag из хвостов Чадакского и Алмалыкского ГОК.

4. Проведена оценка корректного определения низких содержаний Re в углеродсодержащих горных породах со сложной матрицей. В данном случае – в углеродистых аргиллитах (диктионемовых сланцах) методами ИСП-МС и ИНАА. Предложены методики определения Re с требуемой точностью. Проведены межлабораторные сравнительные анализы образцов в ВНИИМ, ДВГИ ДВО РАН (ИСП-МС) и ПИЯФ (НАА) для выяснения природы повышенных содержаний Re в углеродистых аргиллитах (диктионемовых сланцах) Прибалтийского сланцевого бассейна.

ГЛАВА 4. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ И РАДИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ НАА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ С СИЛЬНО АКТИВИРУЮЩЕЙСЯ МАТРИЦЕЙ

4.1 Анализ теллурида марганца ртути

4.1.1 Радиохимическая методика нейтронно-активационного анализа $Mn_xHg_{1-x}Te$

Основная проблема НАА высокочистого полупроводникового соединения $Mn_xHg_{1-x}Te$ – высокая радиоактивность матрицы. Поэтому НАА материалов такого типа проводят в радиохимическом варианте. При этом важно выбирать такой метод разделения, который обеспечит необходимую эффективность разделения, позволит отделить как можно большее число элементов за минимальное количество стадий разделения. Основная радиоактивность образца $Mn_xHg_{1-x}Te$ через 2–3 дня после облучения определяется активностью радионуклидов Hg, Te и их дочерних радионуклидов последнего. Период полураспада радионуклида ^{56}Mn составляет 2.58 часа, что позволяет понизить его активность путем выдержки облученного образца в течение 2–3 дней. Активность изотопа ^{54}Mn пренебрежимо мала из-за невысокого сечения активации реакции $^{55}Mn(n,2n)^{54}Mn$. Кроме того, общее количество марганца в $Mn_xHg_{1-x}Te$ невелико, поскольку обычно $x = 0.1$.

Для того чтобы проверить, как влияет радиоактивность Mn на условия проведения анализа, взяли образец окиси марганца массой 3 мг, что соответствует содержанию Mn в 100 мг $Mn_xHg_{1-x}Te$. Образец облучали в течение 10 часов в общем потоке нейтронов плотностью $6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Спектры образца были сняты через 24, 40, 55 и 76 часов ($t_{изм} = 600 \text{ сек}$), по которым определили интенсивность счета $I_{834.8}$ и $I_{846.8}$ в пиках полного поглощения ^{54}Mn с $E_\gamma = 834.8 \text{ кэВ}$ и ^{56}Mn с $E_\gamma = 846.8 \text{ кэВ}$. Результаты этих измерений приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Изменение радиоактивности ^{54}Mn с $E_\gamma = 834.8 \text{ кэВ}$ и ^{56}Mn с $E_\gamma = 846.8 \text{ кэВ}$

Время остывания, час	$I_{834.8}, \text{сек}^{-1}$	$I_{846.8}, \text{сек}^{-1}$
24	Не обнаружен	10500 ± 110
40	3.42 ± 0.14	134.5 ± 3
55	3.40 ± 0.14	2.1 ± 0.1
76	3.39 ± 0.13	0.08 ± 0.02

На рисунках 4.1 и 4.2 приведены спектры образцов марганца, снятые соответственно через 55 и 76 часов. Из рисунка 4.1 видно, что при 55-часовой выдержке активность Mn еще очень высока. В спектре выделяются линии 776.5 кэВ, 827.8 кэВ, а также основные линии марганца: 846.8 кэВ от ^{56}Mn и 834.8 кэВ от ^{54}Mn . На рисунке 4.2 линия 846.8 кэВ ^{56}Mn почти полностью исчезает, а как результат – снижение загрузки детектора и общего фона спектра.

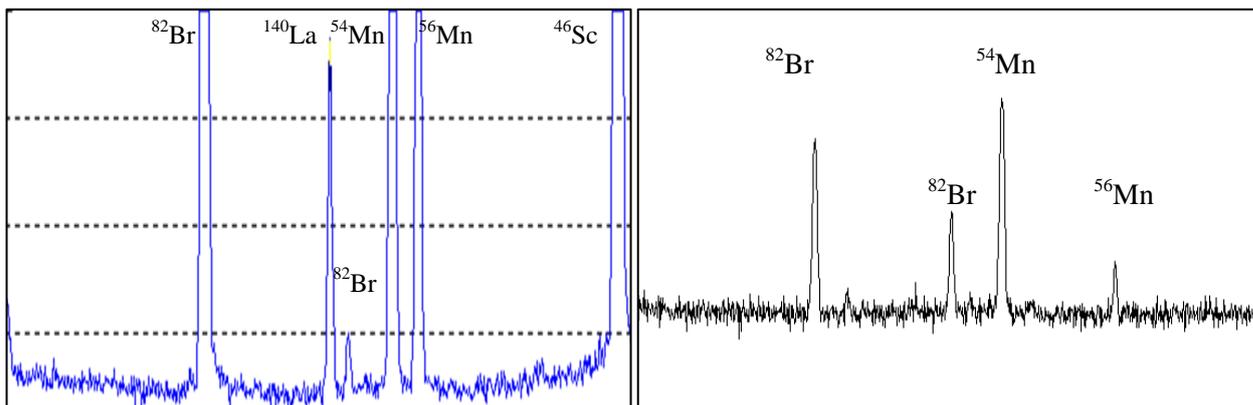


Рисунок 4.1 – Спектр Mn, $t_{\text{ост}} = 55$ ч. Слева направо: ^{82}Br 776.8 кэВ; ^{140}La 815.7 кэВ; ^{82}Br 828 кэВ; ^{54}Mn 834.8 кэВ; ^{56}Mn 847 кэВ; ^{46}Sc 889.3 кэВ

Рисунок 4.2 – Спектр Mn, $t_{\text{ост}} = 76$ ч. Слева направо: 776.5, 827.8 кэВ ^{82}Br ; 834.8 кэВ ^{54}Mn ; 846.8 кэВ ^{56}Mn

Таким образом, радиохимическая методика должна обеспечивать отделение примесных элементов от Te, Hg, J и Sb. Предварительная оценка показывает, что фактор очистки примесных элементов от матричных должен быть не ниже 10^7 для Te, 10^8 для J и 10^9 для Hg. В литературе имеются методики РНАА Te [23], Hg [117] и некоторых их соединений, например $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [25]. Однако работ по НАА $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в литературе нет, за исключением нескольких работ, по эпитаксиальному выращиванию, применению и по электрофизическим свойствам этого соединения [118], [119], [120]. В работах [23], [117], [25] для отделения определяемых элементов от матричных использовали экстракционную и ионообменную хроматографию в системах ТБФ – HCl, ТБФ+ТОА – HCl, АВ-17 – HBr+HNO₃. Анализ литературных и экспериментальных данных по коэффициентам распределения Te, Sb, J, Hg и других элементов в различных экстракционных [16] и ионообменных [108] хроматографических системах показал, что наиболее удобной является система АВ-17 – HCl.

Анионит АВ-17 в OH⁻ форме измельчали в лабораторной мельнице. Используя два сита с ячейками 0.28 и 0.14 мм, выделили фракцию 50–100 меш и подвергли дополнительной седиментационной отмывке. Для перевода в Cl⁻ форму сорбент перенесли в колбу на 500 мл, прилили 300 мл раствора 1 М HCl и оставили в растворе на 24 часа. Приготовленный сорбент хранится под слоем 0.1 М HCl.

Известно, что высокоосновные анионообменники хорошо сорбируют хлор комплексы Hg, Te(IV) и Sb(V) [18], [15]. При сорбции из солянокислого раствора коэффициенты распределения Hg, Te(IV) и Sb(V) больше 100, в то время как щелочные, щелочноземельные металлы и РЗЭ плохо сорбируются в этой системе. Таким образом, существует возможность ионообменного хроматографического отделения этих элементов от матричных. Коэффициенты распределения ряда элементов в системе АВ-17 – HCl зависят от концентрации HCl, поэтому условия разделения исследовались экспериментально с целью обеспечения наиболее эффективного и селективного разделения. По данным [16], [18], Hg и Te лучше отделять от щелочных и щелочноземельных металлов, РЗЭ из раствора 1 М HCl. Мы установили, что Hg и Te лучше будут сорбироваться из более концентрированных растворов HCl. Коэффициент распределения Te уменьшается при росте его концентрации в растворе (рисунки 4.3а, 4.3б). Это происходит из-за гидролиза теллура и образования его слабо сорбируемых комплексов.

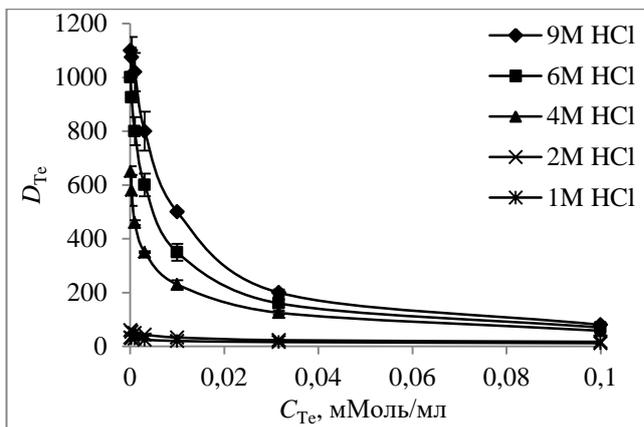


Рисунок 4.3а – Коэффициенты распределения Te(IV) в системе АВ-17 – HCl

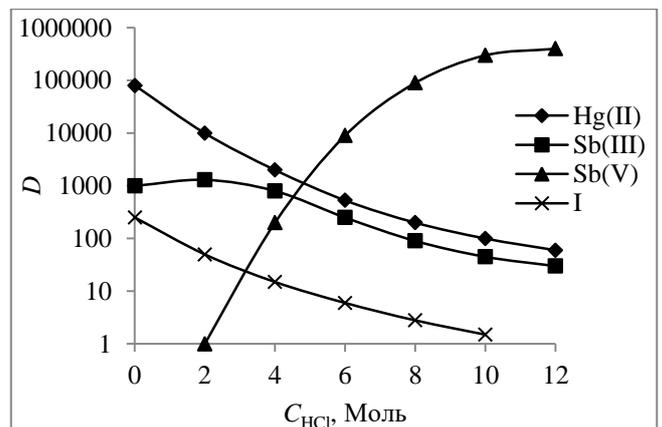


Рисунок 4.3б – Коэффициенты распределения Hg, Sb, I в системе АВ-17 – HCl

В диапазоне концентраций HCl от 2 до 4 моль/л коэффициент распределения Sb(V) растет от 1 до 200, а у Sb(III) в диапазоне концентрации HCl от 0.01 до 4 моль/л остается в пределах 1000–800. Коэффициент распределения Hg в этой системе изменяется от 10^5 до 60 при изменении концентрации HCl от 0.01 до 12 моль/л и при $C_{HCl} = 4$ моль/л коэффициент $D_{Hg} = 2000$ [18], [121]. Следовательно, концентрация HCl должна быть не ниже 4 М. Эта концентрация является оптимальной. При увеличении концентрации кислоты у Cu, Co, As, Zr, Hf коэффициенты распределения становятся больше 10 и отделить их от Hg, Te и Sb становится невозможно, что приводит к сокращению диапазона определяемых элементов.

Чтобы определить, сколько нужно взять жидкой и твердой фазы для полного отделения определяемых элементов от Hg, Te, Sb и J при массе образца 100 мг, построены кривые элюирования (рисунок 4.4) и профили распределения (рисунок 4.5) элементов.

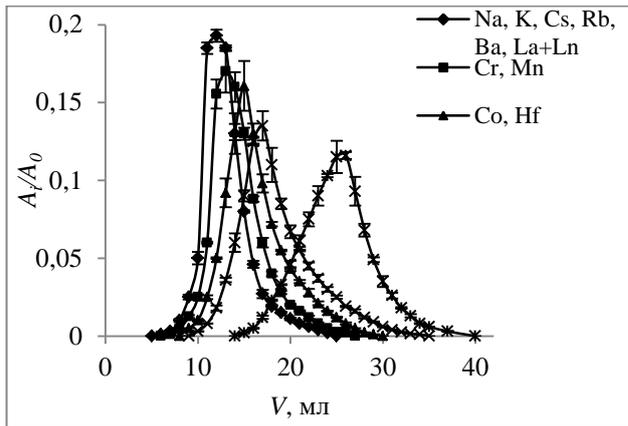


Рисунок 4.4 – Элюирование элементов в системе АВ-17 – 4М НСl

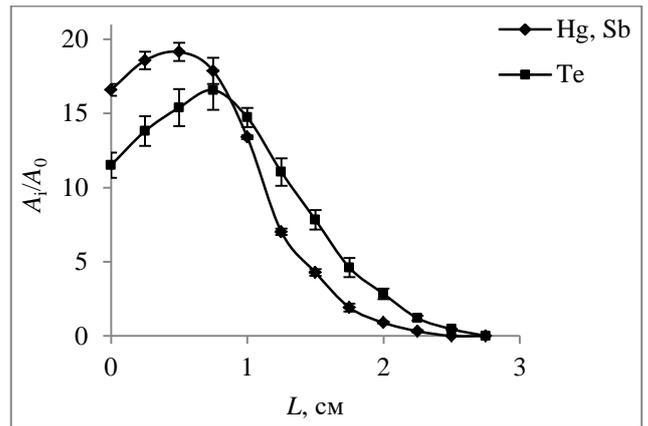


Рисунок 4.5 – Распределение макроколичеств Hg, Te и Sb по длине колонки L

Измерения показали, что в ионообменной хроматографической системе С100 – 4 М НСl 40 мл кислоты переводят все примеси в элюат, а 3 см слоя сорбента сорбируют всю Hg, Te, Sb. Факторы очистки примесных радионуклидов от радионуклидов Hg, Te и Sb превышают 10^9 . Йод-131 нарабатывается из ^{130}Te при облучении образца $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в реакторе по ядерной реакции $^{130}\text{Te}(n,\gamma)^{131}\text{Te} = ^{131}\text{J} + \beta^- + \tilde{\nu}_e$. Благодаря высокой летучести, ^{131}J удаляли из раствора образца методом дистилляции при выпаривании раствора. Поскольку коэффициент распределения J в системе АВ-17 – 4 М НСl равен 10, то небольшое количество ^{131}J , которое образуется после выпаривания раствора, полностью сорбируется на АВ-17. В таблице 4.2 даны химические выходы ХВ и стандартное отклонение S_r результатов измерений 22 элементов определенных методом «введено – найдено».

Таблица 4.2 – Химические выходы элементов в системе АВ-17 – 4 М НСl

Элемент	ХВ	S_r									
Na	95	0.25	Ni	90	0.25	Cs	95	0.15	Eu	95	0.15
K	95	0.16	Cu	90	0.24	Ba	95	0.16	Gd	95	0.17
Sc	95	0.15	As	92	0.23	La	95	0.15	Tb	95	0.16
Cr	94	0.18	Rb	95	0.15	Ce	95	0.17	Dy	95	0.16
Co	93	0.2	Zr	90	0.25	Sm	95	0.15			

Таким образом, эффективную сорбцию макроколичеств Hg, Te $^{122,124}\text{Sb}$, ^{131}J из раствора 4 М НСl на высокоосновном анионите АВ-17 можно применить для эффективного выделения 22 элементов при нейтронно-активационном анализе образцов высокочистого полупроводникового соединения $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. На основании приведенных выше исследований была разработана следующая методика РНАА теллурида марганца-ртути. Образец $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (100–150 mg) и эталоны определяемых элементов облучали в ядерном реакторе ВВР-СМ в течение 10 часов. После облучения образец промывали несколькими порциями смеси НСl +

HNO_3 в соотношении 3:1 и дистиллированной водой. Затем образец переносили в дистилляционный аппарат, к нему добавляли раствор носителей определяемых элементов и растворяли в 10 мл царской водки.

Полученный раствор выпаривали до сухих солей, в конце упаривания добавляли 2–3 раза (по 1 мл) концентрированной HCl для удаления следов азотной кислоты. Сухой остаток растворяли в 4 мл 10 М HCl и в полученном растворе при слабом нагревании растворяли 1–2 мг солянокислого гидразина для восстановления теллура до Te(IV) . К раствору добавляли 6 мл дистиллированной воды. Перед внесением раствора в колонку ее промывали 50 мл 4-молярного раствора HCl для перевода сорбента в Cl^- форму. Раствор образца пропускали через стеклянную колонку (диаметр 12 мм, высота слоя сорбента АВ-17 15–20 см) со скоростью 0.5–0.6 мл/мин. Определяемые элементы переводили в 40 мл элюата. Для перевода йода-131 в атомарное состояние в элюат вносили 5–10 мг KJ и 5–10 мл концентрированной HNO_3 . Для дистилляции радиоактивного йода раствор выпаривали до объема 5 мл. Раствор переливали в стеклянный бюкс и регистрировали спектр γ -излучения. Эта методика позволила уменьшить время анализа и снизить пределы обнаружения элементов за счет концентрирования определяемых элементов. Пределы обнаружения методики даны в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – ПО определяемых элементов НАА $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

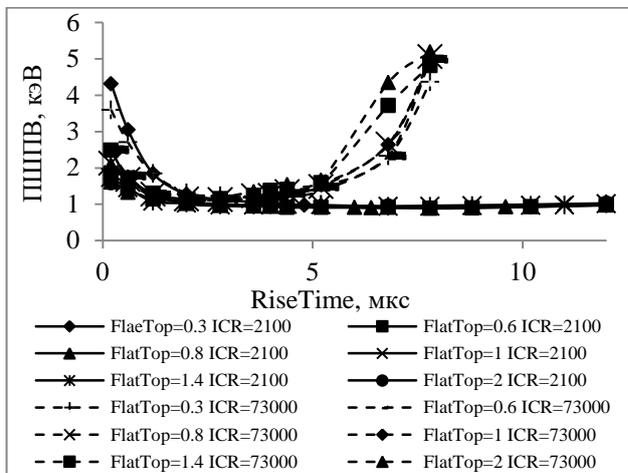
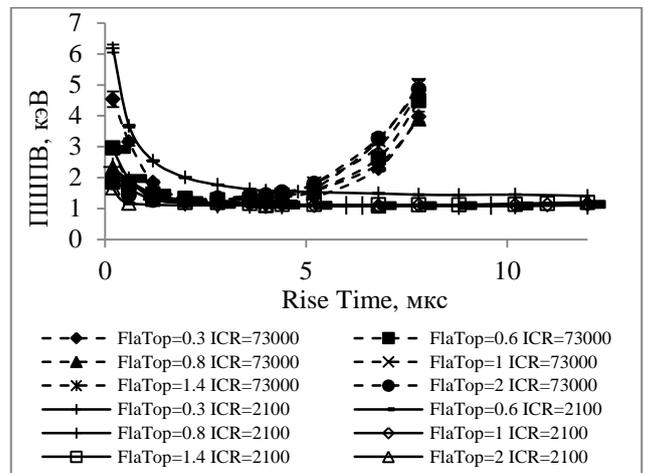
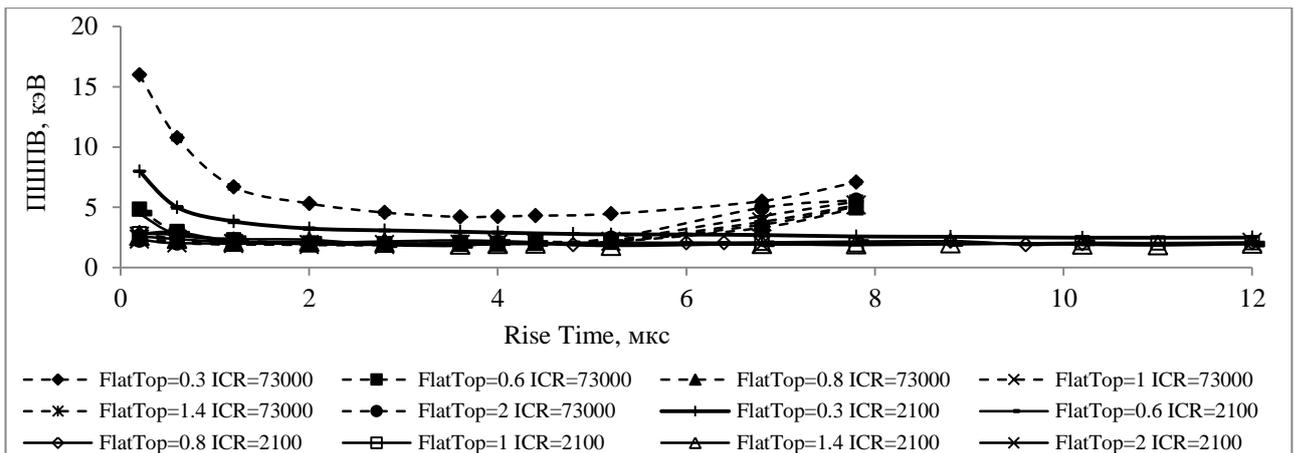
Элемент	ПО, % масс	Элемент	ПО, % масс	Элемент	ПО, % масс
Na	$3 \cdot 10^{-8}$	Rb	$1 \cdot 10^{-6}$	Eu	$8 \cdot 10^{-10}$
K	$1 \cdot 10^{-6}$	Sr	$3 \cdot 10^{-6}$	Gd	$5 \cdot 10^{-7}$
Sc	$2 \cdot 10^{-9}$	Zr	$3 \cdot 10^{-6}$	Tb	$3 \cdot 10^{-7}$
Cr	$6 \cdot 10^{-7}$	Cs	$3 \cdot 10^{-7}$	Dy	$3 \cdot 10^{-7}$
Co	$1 \cdot 10^{-7}$	Ba	$2 \cdot 10^{-6}$	Y	$1 \cdot 10^{-7}$
Ni	$1 \cdot 10^{-6}$	La	$3 \cdot 10^{-8}$	Hf	$6 \cdot 10^{-8}$
Cu	$8 \cdot 10^{-8}$	Ce	$4 \cdot 10^{-7}$		
As	$2 \cdot 10^{-8}$	Sm	$6 \cdot 10^{-10}$		

Предложенная методика анализа может также быть использована для НАА Hg , Te , HgTe . Результаты и методика измерений опубликованы в статье: Садыков И.И., Зиновьев В.Г., Садыкова З.А. Нейтронно-активационный анализ теллурида марганца ртути // Журнал аналитической химии. Т. 60. № 10. С. 1064–1068.

4.1.2 Инструментальная методика нейтронно-активационного анализа $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

Исследование аппаратных возможностей спектрометра γ -излучения на основе анализатора Lynx и HPGe детектора GC2018. Проверку спектрометрического тракта провели

методом «двух источников». Источник А – ^{152}Eu , источник В – ^{60}Co . Проверку проводили по пикам с E_γ 121.8, 344.3 и 1407.9 кэВ. Источник ^{152}Eu создавал входную скорость счета (ICR) 2100 сек^{-1} . Положение источника А оставалось неизменным во всех измерениях. Спектр ^{152}Eu регистрировали в течение 500 секунд живого времени при разных значениях Rise Time и Flat Top. Далее к источнику А был добавлен источник ^{60}Co , чтобы ICR возросла до 73000 с^{-1} , и регистрировали спектр ^{152}Eu при разных значениях Rise Time и Flat Top. Установлено, что при $\text{ICR} = 2100 \text{ с}^{-1}$, RiseTime 2–12 мкс и Flat Top 0.6–2 мкс величина ПШПВ для $E_\gamma = 121.8 \text{ кэВ}$ соответствует интервалу 0.9–1 кэВ, для $E_\gamma = 344.3 \text{ кэВ}$ соответствует 1–1.1 кэВ, для $E_\gamma = 1407.9 \text{ кэВ}$ соответствует 1.6–1.7 кэВ (рисунки 4.6–4.8).

Рисунок 4.6 – Излучение, $E_\gamma = 121.8 \text{ кэВ}$ Рисунок 4.7 – Излучение, $E_\gamma = 334.3 \text{ кэВ}$ Рисунок 4.8 – Излучение, $E_\gamma = 1408.7 \text{ кэВ}$

При $\text{ICR} 73000 \text{ с}^{-1}$, RiseTime 2–4 мкс и Flat Top 0.6–2 мкс для $E_\gamma = 121.8 \text{ кэВ}$ величина ПШПВ изменяется от 1.1 до 1.4 кэВ, для $E_\gamma = 344.3$ от 1.3 до 1.4 кэВ, для $E_\gamma = 1407.9 \text{ кэВ}$ от 1.8 до 2 кэВ. Площади пиков с $E_\gamma = 121.8 \text{ кэВ}$ при $\text{ICR} 2100\text{--}73000 \text{ с}^{-1}$, RiseTime 2–4 мкс, Flat Top 0.3–2

мкс совпадают в пределах 2–3 %. При $ICR = 73000 \text{ с}^{-1}$ и RiseTime более 5 мсек наблюдается искажение формы пика (рисунок 4.9).

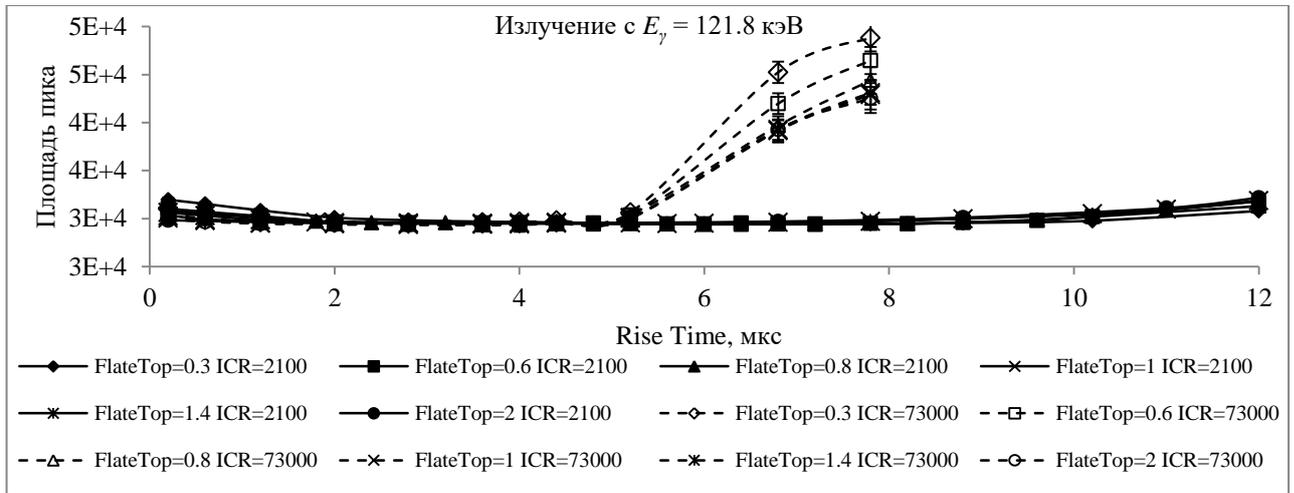


Рисунок 4.9 – Изменение площади пика от настроек RiseTime и FlateTop

Коррекцию живого времени и режекцию наложений проверяли методом «двух источников». Источники ^{60}Co и ^{152}Eu . В измерениях использовали излучение ^{152}Eu с E_γ 121.8 и 1407.9 кэВ. Источник ^{152}Eu оставался неподвижным до конца измерений, ICR 2100 с^{-1} . Площади пиков измеряли при включенном и выключенном режекторе наложений (PUR) и корректоре живого времени (LTC). Далее к источнику ^{152}Eu добавляли источник ^{60}Co так, чтобы $ICR = 73000 \text{ с}^{-1}$. Ошибка измерения площадей пиков при ICR 73000 с^{-1} составила менее 3 %. Площади пиков ^{152}Eu , измеренные при разных значениях корректора живого времени LTTrim, включенном и выключенном PUR/LTC даны на рисунках 4.10 и 4.11.

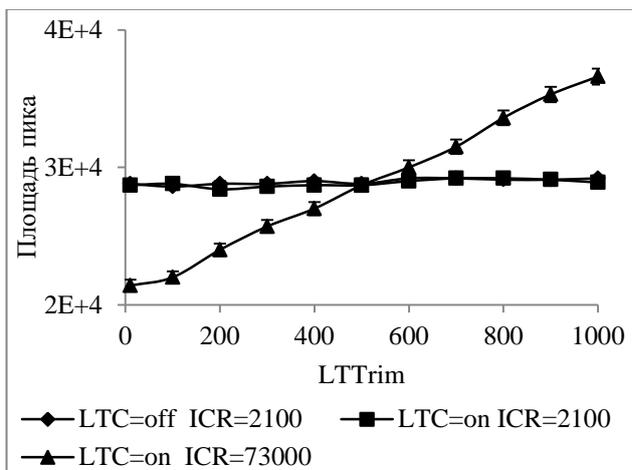


Рисунок 4.10 – Изменение площади пика 121.8 кэВ от настроек корректора живого времени, ICR 2100 и 73000 с^{-1}

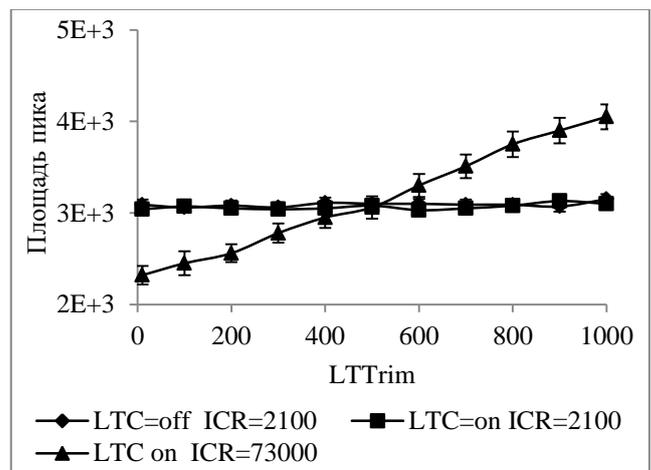


Рисунок 4.11 – Изменение площади пика 1407.9 кэВ от настроек корректора живого времени, ICR 2100 и 73000 с^{-1}

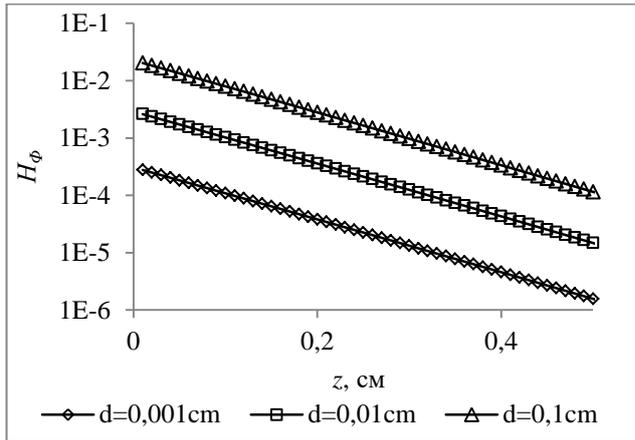
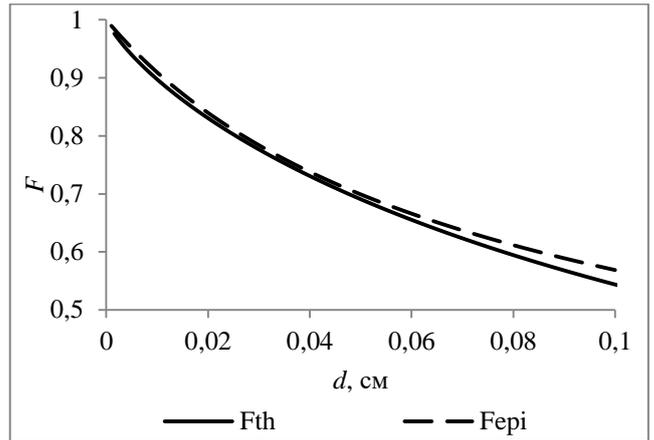
При $LTTrim = 500$ площади пиков ^{152}Eu с E_γ 121.8 и 1407.9 кэВ при $ICR = 2100 \text{ c}^{-1}$ совпадают с площадями соответствующих пиков, зарегистрированных при входной скорости счета 73000 c^{-1} .

ИНАА целесообразно применять для материалов глубокой очистки. $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ это высокочистое полупроводниковое соединение. Его свойства зависят от состава и количества примесных элементов. Поэтому к методам его анализа предъявляются особые требования. Однако возможности НАА еще не полностью реализованы. Прежде всего, это выбор оптимальных условий облучения и измерения наведенной активности, настроек спектрометрического тракта. Основная проблема анализа $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ это высокая радиоактивность долгоживущих изотопов Mn, Te, Hg, J и Sb (таблица 4.4, обозначения: σ – сечение активации; $T_{1/2}$ – период полураспада; E_γ – энергия аналитического γ -излучения).

Таблица 4.4 – Ядерно-физические характеристики Mn, Hg, Te [122]

Реакция	σ , мбарн	I , барн	$T_{1/2}$	E_γ , кэВ
$^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$	13360	13.4	2.58ч	846.9; 1238.2; 1810.7
$^{55}\text{Mn}(n,2n)^{54}\text{Mn}$	0.16		312д	834.8
$^{120}\text{Te}(n,\gamma)^{121}\text{Te}$	2000g		16.8д	470.5; 507.6; 573.1
$^{122}\text{Te}(n,\gamma)^{123m}\text{Te}$	490	88	119.7д	158.9; 88.7
$^{124}\text{Te}(n,\gamma)^{125m}\text{Te}$	40		58д	35.5; 109.3
$^{126}\text{Te}(n,\gamma)^{127m}\text{Te}$	135	8(g)	109д	57.6
$^{128}\text{Te}(n,\gamma)^{129}\text{Te}$	180	1.58g	1.16ч	27.8; 459.6; 487.4
$^{128}\text{Te}(n,\gamma)^{129m}\text{Te}$	20	0.077m	33.6д	695.9
$^{130}\text{Te}(n,\gamma)^{131}\text{Te}$	185	0.40	24.8мин	149.7; 452.3; 492.7; 602; 654.3; 948.5; 997.2
$^{130}\text{Te}(n,\gamma)^{131m}\text{Te}$	10	0.27	1.25д	102.1; 200.6; 240.9; 334.3; 773.7; 782.5; 793.8; 852.2; 1125.5;
$^{131}\text{Te} \rightarrow \beta^-$			8.04д	80.2; 284.3; 364.5; 637; 722.9
$^{122}\text{Te}(n,p)^{122}\text{Sb}$	13		2.71д	564; 692.6
$^{124}\text{Te}(n,p)^{124}\text{Sb}$	8.47		60.2д	602.7; 645.8; 713.8; 722.3; 968.2; 1045.1; 1325.5; 1368.2;
$^{196}\text{Hg}(n,\gamma)^{197m}\text{Hg}$	107300	58.9	23.8ч	77.4; 191.4
$^{196}\text{Hg}(n,\gamma)^{197}\text{Hg}$	$30.8 \cdot 10^5$	413	2.67д	133.9
$^{202}\text{Hg}(n,\gamma)^{203}\text{Hg}$	4860	4.2	46.6д	279.2

Возмущение однородного поля тепловых нейтронов H_ϕ образцом в виде диска радиусом R и толщиной d рассчитывали по формуле (4.10). Как следует из рисунка 4.12, величина μ составляет менее 0.1 % на расстоянии z более 3 мм от поверхности образца, $R = 5$ мм, $d = 1$ мм. Коэффициенты самоэкранирования тепловых F_{th} и эпитепловых F_{res} нейтронов материалом образца рассчитаны по формулам (4.13) и (4.14) (рисунок 4.13).

Рисунок 4.12 – Зависимость κ от z , $R = 0.5$ смРисунок 4.13 – Зависимости F_{th} и F_{epi} от толщины образца d , $R = 0.5$ см

Поскольку матричные элементы имеют высокие сечения активации на тепловых нейтронах, для снижения общей активности образца и входной загрузки детектора, образцы облучали потоком эпитепловых нейтронов. Для этого образцы и эталоны массой 20 мг облучали в кадмиевом стакане в общем потоке нейтронов $5 \cdot 10^{13}$ см⁻²·сек⁻¹ в течение одних суток. Спектры регистрировали через 5, 20 и 40 дней после облучения. Мертвое время детектора после 40 дней выдержки от окончания облучения составляло 18 %, ($ICR = 2 \cdot 10^4$ имп/сек). Определяемые элементы, для которых $I_0/\sigma_0 > 1$, и их ПО даны в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Пределы обнаружения элементов при облучении эпитепловыми нейтронами, $ICR = 2 \cdot 10^4$ имп/сек

Элемент	P/a нуклид	E_γ , кэВ	I_0/σ_0	I_0 , барн	γ_{abn} , %	ПО, %	Sr
Sn	¹¹³ Sn	391.7	30	26.2(g+m)	64.9	$9.8 \cdot 10^{-4}$	0.3
Ta	¹⁸² Ta	1221.4	33.5	660(g)	27.1	$9.1 \cdot 10^{-7}$	0.25
Ni	⁵⁸ Co	810.8	–	–	99.4	$4.5 \cdot 10^{-6}$	0.26
Zn	⁶⁵ Zn	1115.5	1.91	1.45	50.7	$3.7 \cdot 10^{-3}$	0.25
Co	⁶⁰ Co	1332.5	1.99	39(m)	100	$1.1 \cdot 10^{-4}$	0.25
Fe	⁵⁹ Fe	1099.2	1.3	1.7	56.5	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.25
Th	²³³ Pa	311.9	11.5	85	38.6	$4.3 \cdot 10^{-6}$	0.28
Se	⁷⁵ Se	400.6	10	520	11.6	$9.88 \cdot 10^{-5}$	0.25
Cs	¹³⁴ Cs	795.8	12.4	410(g)	85.4	$1.9 \cdot 10^{-6}$	0.25
Sr	⁸⁵ Sr	514	13.3	6.7(g)	99.3	$2 \cdot 10^{-3}$	0.25
Br	⁸² Br	554.3	18.5	42.1(m)	70.8	$3.3 \cdot 10^{-2}$	0.3
Cd	¹¹⁵ In	336.2	78	20(m)	45.9	$5.8 \cdot 10^{-7}$	0.3
Yb	¹⁶⁹ Yb	198	4.6	21300(m+g)	34.9	$1.77 \cdot 10^{-5}$	0.31
Au	¹⁹⁸ Au	411.8	15.7	1550	100	$2 \cdot 10^{-8}$	0.25
In	In ^{116m1}	1293.4	16.35	2650(m ₁ +m ₂)	14.53	$2 \cdot 10^{-6}$	0.25
Re	Re ¹⁸⁸	155.1	4.2	306(g)	62.6	$2 \cdot 10^{-4}$	0.25

Примечание: γ_{abn} – выход гамма-излучения на один распад дочернего ядра, %

ПО элементов при облучении в кадмиевом стакане составляют 10^{-2} – 10^{-8} % масс. Но при этом ряд примесей, имеющие большие сечения активации на тепловых и низкие сечения на эпитепловых нейтронах, активируются хуже, и их ПО несколько хуже по сравнению с облучением тепловыми нейтронами. К тому же при облучении в кадмиевом стакане невозможно определять элементы, радионуклиды которых имеют $T_{1/2} < 12$ ч, так как время охлаждения 5 суток необходимо для снижения активности кадмиевого стакана.

Образцы вместе с эталонами облучали тепловыми нейтронами. В таблице 4.6 даны результаты анализа образцов массой 10–30 мг после облучения в третьем тепловом канале (тепловая колонна) реактора ВВР-СМ в течение 1 и 14 часов.

Таблица 4.6 – Пределы обнаружения ТНАА образцов $Mn_xHg_{1-x}Te$. S_r 0.2–0.3

Реакция	I_0/σ_0	σ_0 , барн	$T_{1/2}$	$t_{обл}$	$t_{ост}$	E_γ , кэВ	ПО, %
$^{115}In(n, \gamma) In^{116m1}$	16.35	162	54.14 мин	1 ч	1 час	1293.4 (84 %)	$1 \cdot 10^{-5}$
$^{71}Ga(n, \gamma) Ga^{72}$	6.62	4.71	14.12 ч	14 ч	1 ч	1861.1 (5.2 %)	$5 \cdot 10^{-4}$
$^{23}Na(n, \gamma) Na^{24}$	0.59	0.53	15.05 ч	14 ч	1 ч	1368.5 (100 %)	$5 \cdot 10^{-5}$
$^{197}Au(n, \gamma) Au^{198}$	15.7	98.8	2.7 д	14 ч	10 ч	411.8 (96 %)	$1.4 \cdot 10^{-4}$
$^{187}Re(n, \gamma) Re^{188}$	4.2	73	16.74 ч	14 ч	10 ч	155.1 (9 %)	$4 \cdot 10^{-4}$
$^{45}Sc(n, \gamma) Sc^{46m}$	0.55	9.8	83.89 д	14 ч	120 ч	889.2 (100 %)	$6 \cdot 10^{-4}$

Образцы и эталоны массой 20–60 мг облучали общим потоком нейтронов в течение 1 часа. Через 3, 21, 40 суток после облучения регистрировали спектры при наличии между образцом и детектором фильтра Pb-Cd-Cu-Al. Входная скорость счета спектрометрического тракта составила $ICR (2-4) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ для типовой геометрии регистрации спектра. Пределы обнаружения для каждого измерения приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Пределы обнаружения ИНАА для образцов $Mn_xHg_{1-x}Te$, облученных общим потоком нейтронов. t_{cool} – 3, 21 и 40 дней; $t_{ит}$ – 1 час. Поглощающий фильтр Pb-Cd-Cu-Al

Элемент	ПО %			Элемент	ПО %		
	3 дня	21 день	40 дней		3 дня	21 день	40 дней
Ag	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	Ta	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$
Th	$7 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	U	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	
Cr	$2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	Se	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Zn	$4 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	Re	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	
Co	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Fe	$9 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Sn	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$				

В качестве примера возможностей инструментального определения примесей в $Mn_xHg_{1-x}Te$ на рисунке 4.14 представлен фрагмент спектра облученного образца: видны линии

γ -излучения ^{188}Re с $E_\gamma = 155$ кэВ, ^{186}Re с $E_\gamma = 137.2$ кэВ, $^{123\text{m}}\text{Te}$ с $E_\gamma = 159$ кэВ, ^{131}Te с $E_\gamma = 149.7$ кэВ, ^{203}Hg с $E_\gamma = 279.2$ кэВ, $^{197\text{m}}\text{Hg}$ с $E_\gamma = 133.9$ кэВ, ^{197}Hg с $E_\gamma = 191.4$ кэВ. Образцы облучались в течение 14 ч в тепловой колонне при плотности потока тепловых нейтронов $2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Время выдержки образцов после облучения составило 10 часов.

Суммируя данные по ИНАА $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, была составлена таблица 4.8, в которой приведены пределы обнаружения элементов в интервале от 10^{-5} – 10^{-7} %. Элементы с более высокими пределами обнаружения не были внесены в эту таблицу из-за их несоответствия классу чистоты анализируемого материала.

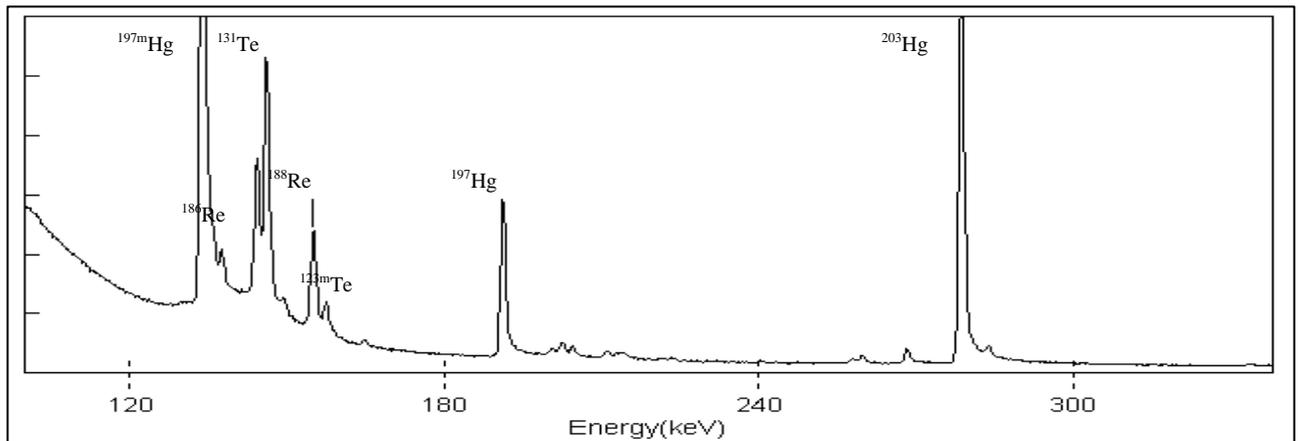


Рисунок 4.14 – Спектр образца $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Облучение в тепловой колонне $t_{\text{обл}} = 14$ ч, $t_{\text{остыв}} = 10$ ч

Таблица 4.8 – Сводная таблица по пределам обнаружения примесей в $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

Элемент	ПО, % ЭНАА	Элемент	ПО, % общий поток	Элемент	ПО, % ТНАА
Ta	$9 \cdot 10^{-7}$	Ag	$8 \cdot 10^{-5}$	In	$1 \cdot 10^{-5}$
Ni	$5 \cdot 10^{-6}$	W	$6 \cdot 10^{-6}$	Na	$2 \cdot 10^{-6}$
Fe	$2 \cdot 10^{-5}$	As	$8 \cdot 10^{-6}$		
Th	$4 \cdot 10^{-6}$	Ga	$9 \cdot 10^{-6}$		
Se	$1 \cdot 10^{-4}$	Au	$2 \cdot 10^{-7}$		
Sc	$2 \cdot 10^{-6}$	U	$5 \cdot 10^{-5}$		
Cs	$2 \cdot 10^{-6}$	Re	$3 \cdot 10^{-5}$		
Cd	$6 \cdot 10^{-7}$	Re	$2 \cdot 10^{-5}$		
Yb	$2 \cdot 10^{-5}$	Cu	$1 \cdot 10^{-5}$		

Результаты и методика измерений опубликованы в статье:

Садыков И.И., Зиновьев В.Г., Садыкова З.А. Нейтронно-активационный анализ теллурида марганца ртути // Журнал аналитической химии. 2005. Т. 60. № 10. С. 1064–1068.

Английский вариант статьи:

Sadykov I.I., Zinov'ev V.G., and Sadykova Z.O. Neutron Activation Analysis of Manganese Mercury Telluride // Journal of Analytical Chemistry. 2005. Vol. 60. № 10. Pp. 946–950.

4.2 Определение содержания W и Na в высокочистом молибдене, обогащенном на 98.61 % стабильным ^{98}Mo

Радиоизотопная продукция, получаемая на исследовательских и промышленных реакторах, традиционно широко применяется в медицине. Радионуклидная диагностика позволяет выявлять на ранних стадиях и лечить самые опасные онкологические, кардиологические, урологические и др. заболевания. Один из таких препаратов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ является продуктом распада молибдена-99 в $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ генераторах. В современной ядерной медицине 80 % диагностических процедур выполняется с его использованием. В Европе ежегодно с применением этого радионуклида обследуется более 6 миллионов человек, для чего производится около 1000 Ки $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в неделю. В 2010 г. в ОАО В/О «Изотоп» начата реализация проекта по созданию промышленного производства важнейшего для ядерной медицины радиоизотопа молибдена-99, чистоту которого необходимо было проконтролировать. Проект был реализован в рамках работы комиссии при Президенте РФ по модернизации и технологическому развитию экономики РФ.

Рабочим гамма-излучением $^{99\text{m}}\text{Tc}$ являются гамма-кванты с $E_\gamma = 140.511$ кэВ, соответствующие переходу ядра $^{99\text{m}}\text{Tc}$ из первого метастабильного состояния (энергия уровня 140.5 кэВ) в основное с вероятностью 99.9963 % и периодом полураспада 6.01 ч (рисунок 4.15).

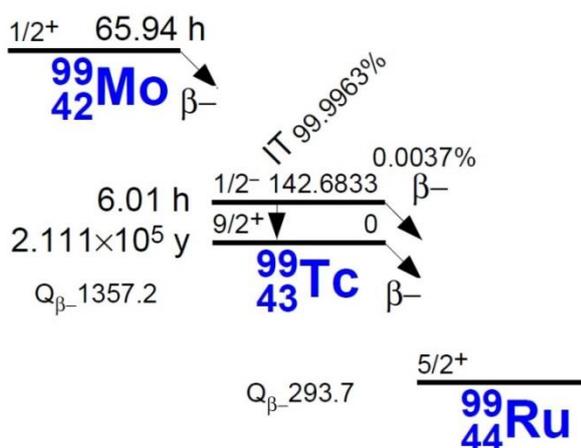


Рисунок 4.15 – Схема распада ^{99}Mo [123]

На нашем реакторе ВВР-М производится наработка ^{99}Mo из порошкообразной окиси молибдена MoO_3 с естественным или обогащенным изотопным составом при его облучении в

активной зоне реактора. Для наработки ^{99}Mo с удельной активностью 5.6 кюри/г (по MoO_3) окись молибдена облучается в активной зоне реактора в течение 4 суток при потоке тепловых нейтронов $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Облучение Mo проводится в кварцевых ампулах при весе препарата 0.5–1 г в одной ампуле. В настоящее время рассматривается возможность наработки ^{99}Mo из молибдена, обогащенного на 98.61 % стабильным изотопом ^{98}Mo в форме металлического порошка, производимого на ОАО ПО «Электрохимический завод».

В силу специфики применения радиофармпрепаратов они должны излучать кванты гамма-излучения с энергией в интервале от 100 до 200 кэВ с высоким выходом гамма-излучения на один распад ядра и небольшой внутренней конверсией. Период полураспада не должен значительно отличаться от продолжительности процедуры медицинского обследования одного больного для предотвращения накопления большой дозы радиоактивного нуклида в организме. Поэтому исходное сырье для получения радиофармпрепаратов не должно содержать примеси элементов, которые образуют долгоживущие радиоизотопы с гамма-излучением больше 200 кэВ. К таким вредным примесям, прежде всего, относятся: Co, Cr, Fe, Mn, Na, Ni, Sn, Ti, W, Zn. Изотопы $^{11}\text{Na}^{24}$ и $^{74}\text{W}^{187}$, образующиеся при реакторном облучении естественного натрия и вольфрама, имеют небольшие периоды полураспада и сравнительно высокие (особенно вольфрам) сечения активации, что приводит к увеличению доли активности этих изотопов от общей активности ^{99}Mo . К тому же распад изотопов $^{11}\text{Na}^{24}$ и $^{74}\text{W}^{187}$ сопровождается излучением жесткого гамма-излучения. Применять традиционный ИНАА для определения натрия и вольфрама сложно из-за высокой активности облученного образца молибдена. Выдержать образец после облучения не представляется возможным из-за того, что периоды полураспада $^{11}\text{Na}^{24}$ (14.9590 ч) и $^{74}\text{W}^{187}$ (23.72 ч) меньше, чем у $^{42}\text{Mo}^{99}$ (65.94 ч). Ядерно-физические характеристики Na, W и Mo приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Ядерно-физические характеристики $^{11}\text{Na}^{23}$, $^{74}\text{W}^{186}$ и $^{42}\text{Mo}^{98}$

Исходный нуклид	<i>Abn</i> , %	σ , барн	<i>I</i> , барн	Радионуклид	$T_{1/2}$, ч	<i>E</i> , кэВ	γ_{Abn} , %
$^{11}\text{Na}^{23}$	100	0.517	0.311	$^{11}\text{Na}^{24}$	14.959	1368.6	100
						2754	99.9
$^{74}\text{W}^{186}$	28.64	38.1	480	$^{74}\text{W}^{187}$	23.72	479.6	21.1
						685.7	26.4
$^{42}\text{Mo}^{98}$	24.13	0.130	6.7	$^{42}\text{Mo}^{99}$	65.94	140.47	4.9491
						181.07	5.9922
						739.5	12.13
						$^{43}\text{Tc}^{99m}$	6.01

В таблице 4.9 приняты следующие обозначения: *Abn* – распространенность изотопа в естественной смеси, σ – сечение активации на тепловых нейтронах, *I* – резонансный интеграл

активации, $T_{1/2}$ – период полураспада, E – энергия гамма-квантов, γ_{Abn} – выход гамма-квантов на один распад дочернего ядра [30], [124]. Содержание Na и W определяли в образцах металлического порошка Mo, обогащенных стабильным изотопом ^{98}Mo . Изотопный состав образцов приведен в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Изотопный состав образцов молибдена, атомные %

Изотопный состав	^{92}Mo	^{94}Mo	^{95}Mo	^{96}Mo	^{97}Mo	^{98}Mo	^{100}Mo
1-й тип	0.02	0.02	0.03	0.04	0.61	98.61	0.67
2-й тип	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	1.85	98.02	0.11

Расчет показал, что при 5-часовом облучении в потоке тепловых $2.1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ и эпитепловых $1 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ нейтронов удельная активность Mo составляет $2.1 \cdot 10^{10} \text{ Бк} \cdot \text{г}^{-1}$ за счет эпитепловых нейтронов и $8.2 \cdot 10^9 \text{ Бк} \cdot \text{г}^{-1}$ за счет тепловых нейтронов. Для снижения радиоактивности образцов облучение проводили потоком тепловых нейтронов. При этом радиоактивность Na не изменится, поскольку он активизируется в основном тепловыми нейтронами, а W имеет на тепловых нейтронах сечение активации 38.1 барн. Основная загрузка спектрометрического тракта при регистрации спектра γ -излучения образца Mo происходит за счет γ -излучения ^{99}Mo с E_γ 140.47 и 181.07 кэВ, тормозного излучения от его конверсионных электронов с энергиями 1.23 МэВ (80 %) и 0.45 МэВ (20 %) и комптоновского излучения.

Поскольку эффективность регистрации HPGe детектора максимальна при энергии 121 кэВ и быстро падает при увеличении энергии γ -излучения, входную скорость счета детектора можно снизить, если уменьшить интенсивность излучения образца в мягкой части спектра ($E_\gamma < 250 \text{ кэВ}$). Это было сделано без ущерба для регистрации γ -излучения с энергиями $E_\gamma > 300 \text{ кэВ}$, с помощью фильтра, состоящего из пластин Cu (0.2 мм), Cd (0.5 мм), Ta (0.2 мм), Pb (2 мм). Фильтр Cu-Cd-Ta-Pb хорошо поглощает излучение в мягкой части спектра, поскольку К-край поглощения Cu, Cd, Ta и Pb соответствует энергиям 8.98, 26.71, 69.51 и 87.95 кэВ соответственно. Применение такого фильтра в типовой геометрии регистрации спектра исследуемого образца снизило мертвое время спектрометрического тракта с 95 до 30 %, а входную скорость счета от $4 \cdot 10^6$ до $2.4 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. На рисунке 4.16 даны зависимости суммарного коэффициента поглощения с учетом когерентного рассеяния ($\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) для Cu, Cd, Ta и Pb в зависимости от энергии γ -излучения. В энергетическом интервале от 10 до 300 кэВ коэффициент μ уменьшается в 1000 раз. Данные рассчитаны по программе XCOM (NIST, США).

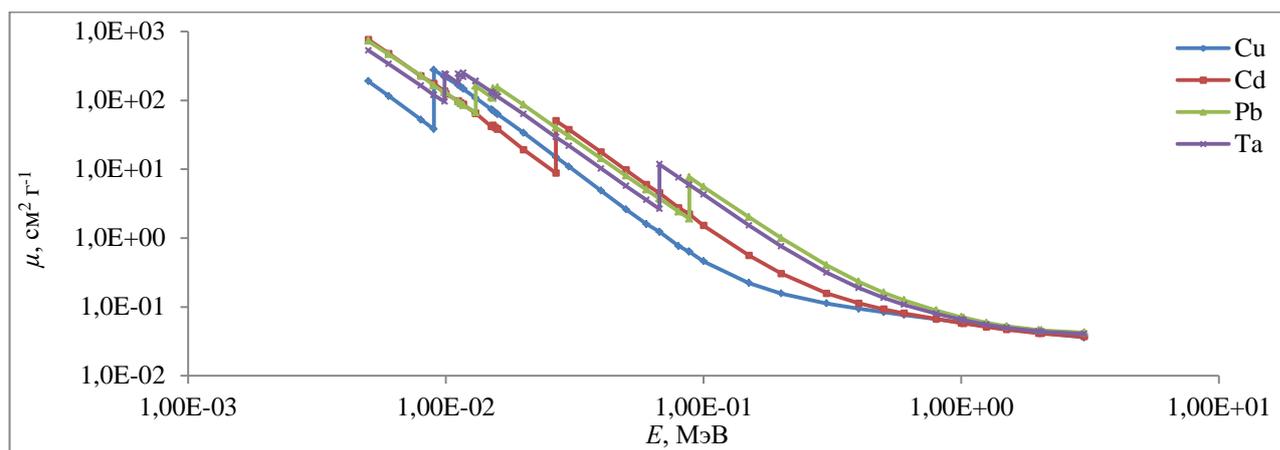


Рисунок 4.16 – Зависимость суммарного коэффициента поглощения μ ($\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) для Cu, Cd, Ta и Pb от энергии гамма-излучения

Облучение тепловыми нейтронами и обрезка мягкой части спектра γ -излучения образца фильтром при регистрации спектра позволило провести ИНАА образцов обогащенного Mo. Образцы Mo облучали в сухом канале В14 реактора ВВР-М (расположен за бериллиевым отражателем) в кварцевых ампулах в течение 10 часов. Расчет плотности потока тепловых и эпитепловых нейтронов выполнили по радиоактивности фольг из сплавов Al (99.9 %)-Co (0.1 %) и Al (99.9 %)-Au (0.1 %) по методу двух мониторов. Кадмиевое отношение в точке облучения составило 55. Масса образца 50–90 мг. В качестве стандарта сравнения использовали многоэлементный стандарт МАГАТЭ № 433. Время выдержки образца от конца облучения до момента регистрации спектра 2 дня.

Регистрацию спектров проводили HPGe детектором GC2018, абсолютная эффективность 0.02 %, ПШПВ 1.7 кэВ по гамма-излучению Co-60 с энергией 1332.5 кэВ и МКА Lynx (Canberra, USA). В процессе регистрации спектров использовали Cu-Cd-Ta-Pb фильтр для подавления квантов гамма-излучения с энергиями 140.47 и 181.07 кэВ и непрерывного тормозного фона бета-излучения ^{99}Mo .

Расчет содержания W в образцах проводили абсолютным k_0 -методом [33]. Фольга из железа с естественным изотопным составом толщиной 0.1 мм была использована в качестве k_0 -монитора. Коэффициент k_0 был рассчитан по формуле:

$$k_0 = \frac{M^* a h \sigma_{th}}{M a^* h^* \sigma_{th}^*}, \quad (4.1)$$

где M – атомный вес; a – распространенность аналитического изотопа; h – выход аналитического γ -излучения на один распад дочернего ядра; σ_{th} – сечение активации

аналитического нуклида на тепловых нейтронах. Все члены со звездочкой «*» в уравнении 4.1 относятся к монитору, а без звездочки – к определяемому элементу. Массу m вольфрама (г) в образце рассчитывали по формуле:

$$m = \frac{m^* A \eta^* \left(\frac{f_{th}/f_{epi} + I^*/\sigma_{th}^*}{f_{th}/f_{epi} + I/\sigma_{th}} \right)}{k_0 A^* \eta} , \quad (4.2)$$

где A – радиоактивность аналитического нуклида на конец облучения; η – эффективность регистрации детектора по аналитической линии γ -излучения; I – сечение активации на тепловых нейтронах. Массовую долю вольфрама в образце C (%) рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{m \cdot 100}{m_{sm}} , \quad (4.3)$$

где m_{sm} – масса образца. В качестве примера на **рисунке 4.17** приведен спектр образца молибдена, обогащенного на 98.61 % по ^{98}Mo , на котором указаны пики гамма-излучения ^{187}W с энергией 479.6 кэВ, 618.3 кэВ, 685.7 кэВ и ^{24}Na с энергией 1368.6 кэВ. Спектр зарегистрирован в наличие между образцом и детектором Cu-Cd-Ta-Pb фильтра гамма-излучения. Время выдержки образца после облучения 2 суток. Время набора спектра 2 часа. Радиоактивность ^{99}Mo на момент регистрации спектра $1.84 \cdot 10^7$ Бк.

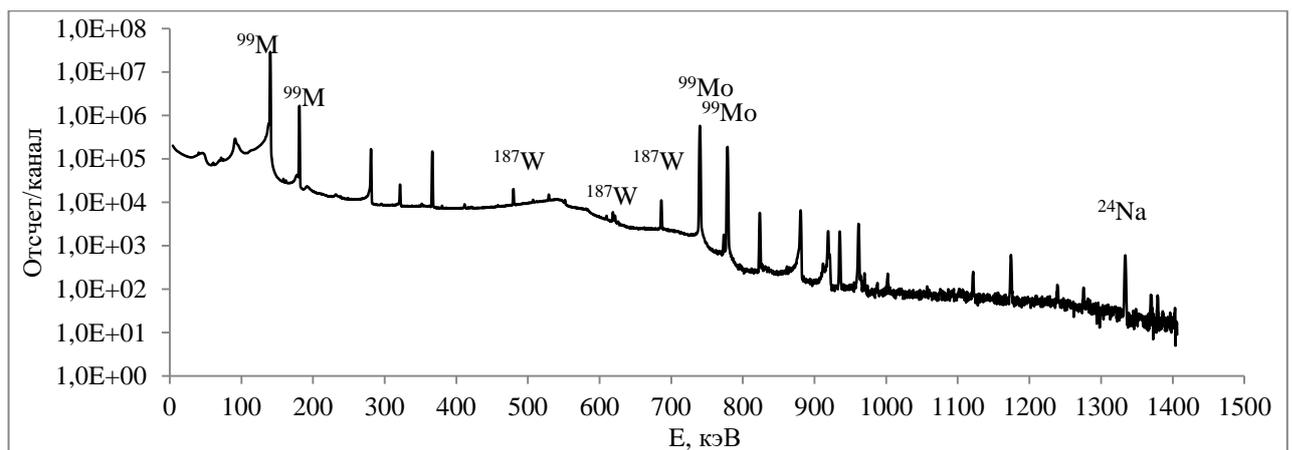


Рисунок 4.17 – Спектр образца молибдена, обогащенного на 98.61 % по ^{98}Mo , зарегистрированный при использовании Cu-Cd-Ta-Pb фильтра

Определение Na в образцах молибдена проводили относительным методом. В качестве образца сравнения (эталоны) использовался многоэлементный стандарт МАГАТЭ № 433,

взятый в количестве 45.1 мг. Содержание Na в стандарте составляло 13500 ppm. Массовую долю C (%) натрия в образце рассчитывали по формуле

$$C = \frac{m_{NaSt} A_{NaSa} \cdot 100}{A_{NaSt} m_{Sa}}, \quad (4.4)$$

где m_{NaSt} – масса натрия в стандарте; m_{Sa} – масса образца; A_{NaSt} и A_{NaSa} – активность натрия в стандарте и в образце на конец облучения соответственно.

В результате проведенного анализа было получено содержание вольфрама и натрия в образцах молибдена с высокой удельной активностью $n \times 10^8$ Бк·г⁻¹ по основному радионуклиду матрицы ⁹⁹Mo. В таблице 4.11 даны содержания определяемых элементов, полученные с помощью НАА по аналитическому гамма-излучению с энергиями 685.7 кэВ и 1368 кэВ радионуклидов ¹⁸⁷W и ²⁴Na. Пределы обнаружения методики по Na и W $2 \cdot 10^{-5}$ и $4 \cdot 10^{-5}$ % соответственно.

Таблица 4.11 – Результаты анализа молибдена. Радиоактивность образцов по ⁹⁹Mo $n \cdot 10^8$ Бк/г

Образец	Элемент	Аналитический радионуклид	E_γ , кэВ	C , %	ПО, %
1	Na	²⁴ Na	1368.6	$(1.19 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	W	¹⁸⁷ W	685.7	$(1.75 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
2	Na	²⁴ Na	1368.6	$(1.29 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	W	¹⁸⁷ W	685.7	$(3.71 \pm 0.12) \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$

Разработана методика измерения следовых концентраций элементов в высокочистом ⁹⁸Mo с удельной радиоактивностью образцов $n \times 10^8$ Бк·г⁻¹. Методика, основанная на поглощении тормозного излучения электронов β -радиоактивных ядер и мягкой составляющей гамма-излучения образца поглощающими фильтрами, позволила определить концентрацию Na и W в образцах высокочистого ⁹⁸Mo с ПО $2 \cdot 10^{-5}$ и $4 \cdot 10^{-5}$ % соответственно.

Результаты измерений и методика анализа опубликованы в статье:

Зиновьев В.Г., Логинов Ю.Е., Шуляк Г.И. Определение содержания вольфрама и натрия в образцах молибдена, обогащенного на 98.61 % стабильным изотопом ⁹⁸Mo // Сб. статей 14-й международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования. Разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике» (4–5 дек. 2012, СПб.). Т. 1. С. 260–265.

4.3 Инструментальный нейтронно-активационный анализ образцов высокочистых сцинтилляционных керамик на основе оксисульфида гадолиния

Создание высокоэффективных быстродействующих сцинтилляторов для медицинской техники – одно из самых востребованных направлений материаловедения последних лет. Высокая эффективность преобразования излучения с коротким временем жизни, получаемого при легировании оксисульфида гадолиния (Gd_2O_2S) трехвалентным празеодимом (Pr^{3+}) в сочетании с примесями Ce^{3+} и F^- , определило выбор этого люминофора для сцинтилляторов компьютерной томографии [125], [126].

Сцинтиллирующий ион Pr^{3+} испускает квант излучения с длиной волны 513 нм, который соответствует переходу ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_J$, 3F_J , с постоянной распада ~ 3 мкс. Ион Ce^{3+} обеспечивает необходимый уровень послесвечения, а F^- -ионы, внедренные в кристаллическую решетку основного кристалла, увеличивают интенсивность люминесценции и ослабляют послесвечение. Плотность сцинтиллятора 7.34 г·см $^{-3}$. Чтобы керамический сцинтиллятор имел высокую прозрачность, используют метод горячего прессования со следовым количеством Li_2GeF_6 . Исследования и разработка сцинтилляционных оптических керамик на основе $Gd_2O_2S:Pr,Ce$, а также $Gd_2O_2S:Tb,Ce$ и $Gd_2O_2S:Eu$, проводятся в компании «НИТИОМ» при ВНЦ ГОИ им. С.И. Вавилова (Санкт-Петербург, Россия). Для получения керамики используются порошковые люминофоры, выпускаемые отечественными и зарубежными фирмами. Для достижения высокой плотности и прозрачности керамики процесс прессования проводили в присутствии легкоплавкой добавки LiF (взамен обычно используемого Li_2GeF_6). Сцинтилляционные и оптические характеристики продукта в значительной степени определяются качеством исходного порошкового люминофора. Использование качественного исходного порошка обеспечивает при прочих равных условиях высокую прозрачность, однородность и требуемые сцинтилляционные параметры керамики (таблица 4.12).

Таблица 4.12 – Характеристики оптической сцинтилляционной керамики $Gd_2O_2S:Pr,Ce$, изготовленной из высококачественного порошкообразного люминофора

Характеристики	Значение	Примечания
λ_{max} , нм	513	
Относительный световой выход, %	50–60	относительно CsI:Tl
Время распада, мкс	3.2	
Послесвечение, %	0.02–0.025 0.0005–0.001	после 5 мсек после 500 мсек
Полное пропускание, %	65	При $\lambda = 564$ нм, толщина образца 1 мм

В том случае, когда исходный порошок содержит неконтролируемые примеси, снижается оптическое качество керамики, уменьшается световой выход и растёт послесвечение. Поэтому при отработке технологии изготовления важно понимать влияние неконтролируемых примесей на оптические свойства сцинтилляционной керамики $Gd_2O_2S:Pr,Ce$. Принимая во внимание вышеупомянутое, целью работы было проведение исследования микро (следовых) и макроэлементного состава $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ методом ИНАА.

Провести определение элементного состава образца $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ при помощи ИНАА очень сложно. Прежде всего, в образце $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ накапливаются бета-радиоактивные ядра ^{32}P , ^{33}P , ^{35}S и ^{159}Gd , когда он подвергается нейтронному облучению. Интенсивные β -источники ^{32}P , ^{33}P и ^{35}S образуются по ядерным реакциям $^{32}S(n,p)^{32}P$ ($T_{1/2}=14.262$ д, $E_{\beta}=1710.66$ кэВ), $^{33}S(n,\gamma)^{33}P$ ($T_{1/2}=25.34$ д, $E_{\beta} = 248.5$ кэВ), $^{34}S(n,p)^{35}S$ ($T_{1/2}=87.51$ д, $E_{\beta}=167.14$ кэВ). Схемы распада ^{32}P , ^{33}P и ^{35}S показаны на рисунке 4.18 [123].

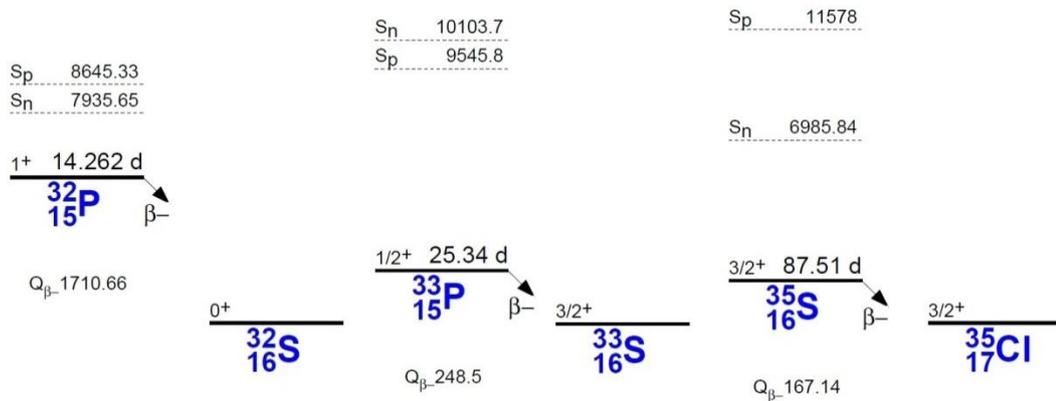


Рисунок 4.18 – Схемы распада изотопов ^{32}P , ^{33}P и ^{35}S

После облучения образца гадолиния в реакторе образуется 12 радиоактивных изотопов: $^{151,153,159,161,162}Gd$, $^{155,157,158}Eu$, $^{153,155,157}Sm$ и ^{161}Tb , которые создают интенсивное γ -излучение с энергией до 250 кэВ. Установлено, что удельная радиоактивность дочерних изотопов Gd и Pr после облучения 100 мг $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ ($t_{обл} = 1$ ч, $f_{th} = 6.3 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$, $f_{epi} = 3.1 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$) составляет $\sim 10^{10}$ Бк·г $^{-1}$. В этих условиях мертвое время анализатора Lynx (Canberra, USA) составляет 95–100 %. Спектр γ -излучения такого образца не может быть зарегистрирован с помощью HPGe детектора, поскольку $^{151,153}Gd$ и ^{160}Tb являются долгоживущими изотопами. Основные ядерные характеристики изотопов Gd и Pr даны в таблице 4.13 (обозначены: Abn – распространенность изотопа в естественной смеси, E_{γ} – энергия γ -излучения дочернего нуклида, γ - abn – выход γ -квантов на 1 распад дочернего ядра, σ – сечение активации на тепловых нейтронах, I – резонансный интеграл активации. A_{sa} – удельная радиоактивность изотопа).

Таблица 4.13 – Радиоактивные изотопы Gd и Pr, образующиеся при реакторном облучении

Реакция	Abn , %	σ , барн	I , барн	$T_{1/2}$, день	A_{sa} , Бк/г	E_{γ} , кэВ	γ - abn , %
$^{152}\text{Gd}(n,\gamma)^{153}\text{Gd}$	0.2031	735 ± 20	2020 ± 160	242.24	$1.6\cdot 10^8$	6.06	20.98
						40.90	35.1
						69.67	2.42
						97.43	29
						103.18	21.11
$^{152}\text{Gd}(n,2n)^{151}\text{Gd}$		1.86 ± 0.18		123.99	$1.6\cdot 10^7$	5.85	28
						21.52	2.85
						41.54	43
						153.60	6.2
						174.70	2.96
						243.2	4.58
$^{154}\text{Gd}(n,2n)^{153}\text{Gd}$	2.1809	2 ± 0.28		242.24	$3.8\cdot 10^5$	97.43	29
						103.18	21.11
$^{158}\text{Gd}(n,\gamma)^{159}\text{Gd}$	24.835	2.2 ± 0.2	73 ± 7	0.77	$6.3\cdot 10^{10}$	44.48	10.54
						58.0	2.49
						363.54	11.78
$^{160}\text{Gd}(n,\gamma)^{161}\text{Tb}$	21.863	1.4 ± 0.3	7.4 ± 1	6.9	$2.7\cdot 10^9$	6.63	21.49
						25.65	23.15
						48.92	17.03
$\text{Pr}^{141}(n,\gamma)\text{Pr}^{142}$	100	11.5 ± 0.3	17.4 ± 2	0.796	$5.2\cdot 10^{11}$	1575.6	3.68

Непрерывный фон в спектрах – один из факторов, ограничивающих чувствительность анализа. Он может быть уменьшен при поглощении β -излучения или мягкого γ -излучения фольгой, помещенной между образцом и детектором. Эту методику можно применять, если необходимо регистрировать аналитическое гамма-излучение с энергией более 200 кэВ на фоне интенсивного рентгеновского и мягкого γ -излучения. В этом случае фоновое излучение определенных энергий можно поглотить набором фильтров, чей К край поглощения соответствует этой энергии.

Концентрации микроэлементов в $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Pr,Ce}$ были измерены при использовании фильтров, поглощающих мягкую часть γ -спектра облученного образца. Пластины из Cu (0.1 мм), Cd (0.5 мм), W (0.1 мм) и Pb (3 мм) использовались как поглощающие фильтры, поскольку они имеют К край поглощения при энергиях 8.98, 26.71, 69.51 и 87.95 кэВ соответственно. Пластины из Cu и Cd использовались для поглощения β -излучения ^{32}P , ^{33}P , ^{35}S и их тормозного излучения. Пластнами из W и Pb поглощали мягкое γ - и рентгеновское излучение ^{151}Gd (рентгеновское излучение: 40.9, 41.5, 46.9, 47.0, 48.2 кэВ, гамма-излучение: 21.5, 63.9, 64.0, 93.2 кэВ), ^{153}Gd (рентгеновское излучение: 5.8, 40.9, 41.5, 46.9, 47.0, 48.2 кэВ, гамма-излучение: 14.1, 19.8, 69.7, 75.4, 83.4, 89.5 кэВ), ^{161}Tb (рентгеновское излучение: 6.5, 45.2, 46.0, 51.9, 52.1, 53.5

кэВ, гамма-излучение: 25.6, 48.9, 57.2, 74.6 кэВ). На рисунке 4.19 даны спектры γ -излучения стандартного образца IAEA433, $t_{irr} = 2$ ч, $t_{cool} = 7$ д, $t_{meas} = 1$ с.

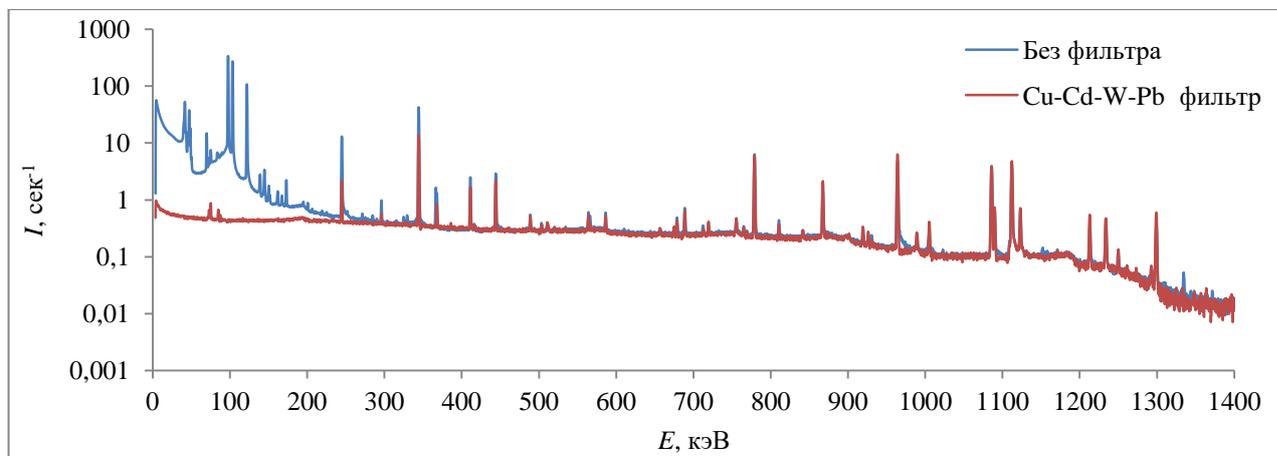


Рисунок 4.19 – Спектры γ -излучения облученного стандартного образца IAEA433

Спектры измерены при наличии и в отсутствие фильтра Cu-Cd-W-Pb между образцом и детектором. При наличии фильтра интенсивность γ -излучения с энергией менее 250 кэВ значительно меньше, чем в спектре, зарегистрированном без фильтра. При увеличении энергии γ -излучения это различие исчезает. Спектры измеряли 20 % HPGe детектором (ПШПВ 1.7 кэВ для $E_{\gamma} = 1173.2$ кэВ, Canberra, USA) в комплекте с МКА Lynx (Canberra, USA).

На рисунке 4.20 дана зависимость отношения площадей пиков полного поглощения $S_0/S_{CuCdWPb}$ от энергии γ -излучения, зарегистрированных за 1 секунду в спектре образца IAEA433 без фильтра и с фильтром.

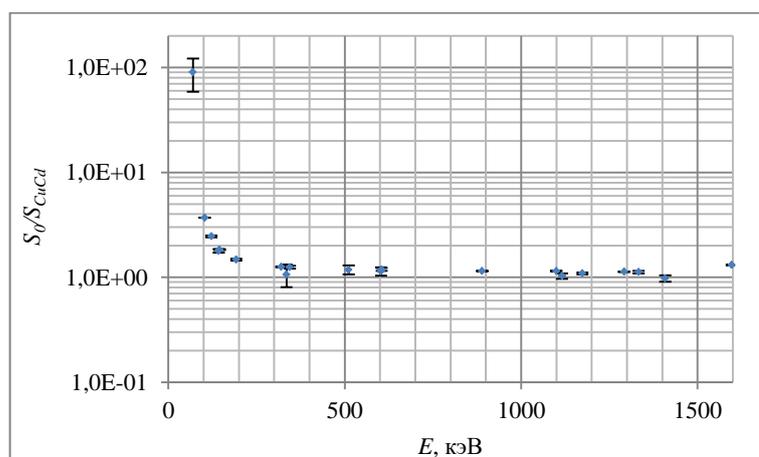


Рисунок 4.20 – Зависимость $S_0/S_{CuCdWPb}$ от энергии γ -излучения в спектре стандартного образца IAEA433

Для излучения с $E_\gamma > 250$ кэВ отношение $S_0/S_{CuCdWPb}$ стремится к 1. При использовании фильтра создаются оптимальные условия для регистрации γ -излучения в жесткой части спектра с $E_\gamma > 250$ кэВ и подавления γ -излучения с $E_\gamma < 250$ кэВ. Спектры образца, приведенные ко времени регистрации 1 секунда в диапазоне энергий от 0 до 250 кэВ, представлены на рисунке 4.21. Спектры зарегистрированы через 8 месяцев после облучения при наличии поглощающего фильтра и в его отсутствие.

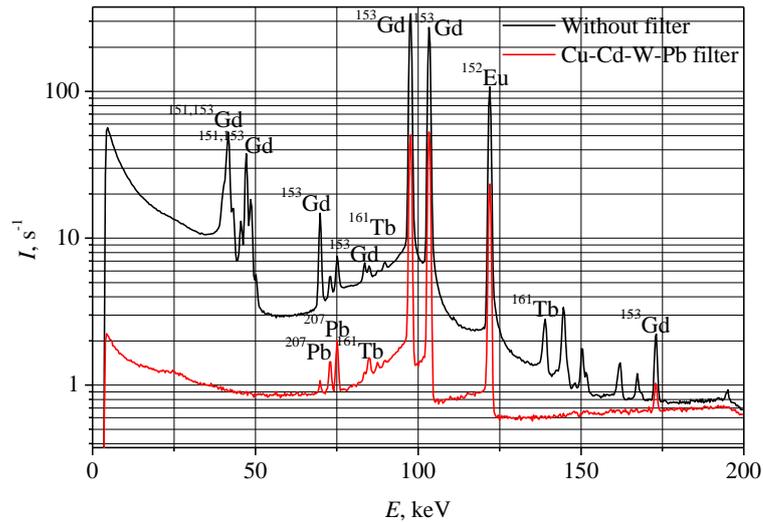


Рисунок 4.21 – Спектры образца $Gd_2O_2S:Pr,Ce$, зарегистрированные в наличии и в отсутствие фильтра между образцом и детектором, $t_{meas} = 1$ сек; $t_{cool} = 8$ месяцев

На рисунке 4.22 дана зависимость коэффициента самоэкранирования тепловых нейтронов от d .

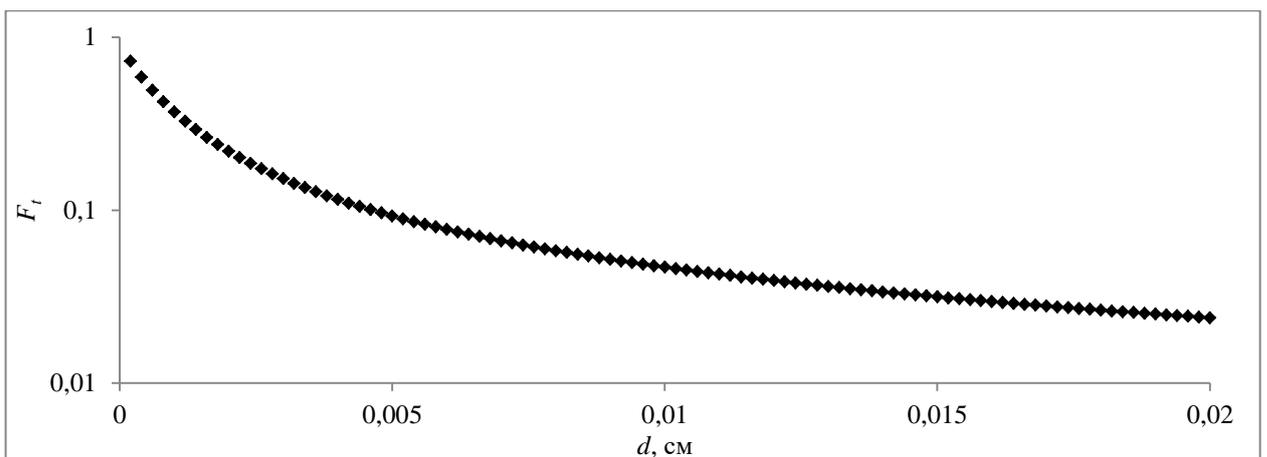


Рисунок 4.22 – Изменение коэффициента самоэкранирования от толщины образца $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ при облучении в общем потоке нейтронов

В процессе исследований была разработана методика НАА образцов $Gd_2O_2S:Pr,Ce$. Концентрацию Gd, Pr определяли k_0 -методом, а As, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe La, Sc, Tb, Zn, Zr, Na – относительным методом НАА.

Абсолютный k_0 -метод использован для измерения концентрации Gd и Pr. Массы образца и мониторов 30–50 мг. Мониторы потока тепловых и эпитепловых нейтронов: сплавы Al-Co (99.9 и 0.1 %) и Al-Au (99.9 и 0.1 %). Монитор потока быстрых нейтронов Ni (0.1 мм) естественного изотопного состава. k_0 -монитор – фольга из Fe (0.1 мм). Образцы и мониторы облучали в реакторе ВВР-М: мощность реактора 17 МВт; $f_{th} = 6.3 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}\text{cm}^{-2}$, $f_{epi} = 3.1 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}\text{cm}^{-2}$ и $f_f = 4.1 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}\text{cm}^{-2}$; время облучения 2 часа.

Спектры образца и мониторов регистрировали HPGe детектором GC2015, абсолютная эффективность регистрации 0.02 %, энергетическое разрешение 1.8 кэВ по излучению ^{60}Co с энергией 1332.5 кэВ и МКА Lynx на 32000 каналов (Canberra, USA). Между образцом и детектором расположен фильтр (Cu, Cd, W, Pb), поглощающий рентгеновское и мягкое γ -излучение. Спектры регистрировали спустя 1 и 2 недели после облучения.

Масса Gd и Pr в исследуемом образце была вычислена по уравнению

$$m = \frac{m^* P \eta^*}{k_0 P^* \eta} \left(\frac{f_{th} + I(\alpha)^*}{f_{epi} + \sigma^*} \right) \frac{B^* D}{B D^*} \quad (4.5)$$

Звездочкой «*» отмечены значения, принадлежащие монитору. В формуле (4.5) приняты обозначения: η – эффективность регистрации HPGe детектора; f_{th} и f_{epi} – плотности потоков тепловых и эпитепловых нейтронов; σ – сечение (n, γ) реакции взаимодействия теплового нейтрона с ядром атома определяемого элемента; P – количество отсчетов, зарегистрированных за 1 секунду в аналитической линии определяемого элемента. Коэффициент $B = 1 - e^{-\lambda t_b}$ отвечает за активацию изотопа; коэффициент $D = \frac{\lambda e^{-\lambda t_d}}{1 - e^{-\lambda t_m}}$ отвечает за изменение активности в процессе распада изотопа от момента конца облучения до начала измерения и в процессе измерения; $\lambda = \ln(2)/T_{1/2}$ – постоянная распада. Величины t_b , t_d и t_m – время облучения, распада и измерения соответственно; $T_{1/2}$ – период полураспада изотопа. Коэффициент k_0 включает только характеристики ядер монитора и определяемого элемента

$$k_0 = \frac{M^* a h \sigma}{M a^* h^* \sigma^*} \quad (4.6)$$

В формуле (4.6): a – распространенность изотопа, соответствующего измеряемому радионуклиду; h – выход гамма-излучения на один распад дочернего ядра; M – атомный вес элемента. Величина $I(\alpha)$ рассчитывалась по уравнению

$$I(\alpha) = \frac{I_0 - 0.429 \sigma_{th}}{\bar{E}_r^2} + \frac{0.429 \sigma_{th}}{(2\alpha + 1)0.55^\alpha}, \quad (4.7)$$

где I_0 – резонансный интеграл активации; \bar{E}_r – эффективная резонансная энергия [33], [34]. Коэффициент α учитывает степень отклонение потока эпитепловых нейтронов от идеального $1/E$ распределения.

Поток тепловых и эпитепловых нейтронов был измерен методом двух мониторов [33]. Сплавы Al(99.9%)-Co(0.1%) и Al(99.9%)-Au(0.1%) использовались в качестве активационных мониторов нейтронного потока. Эти мониторы были облучены вместе с образцами, без возмущения потока. Отношение потоков тепловых и эпитепловых нейтронов было вычислено по уравнению

$$\frac{f_{th}}{f_{epi}} = \frac{P_{Co} C_{Au} I(\alpha)_{Au} - P_{Au} C_{Co} I(\alpha)_{Co}}{P_{Au} C_{Co} \sigma_{Co} - P_{Co} C_{Au} \sigma_{Au}} \quad (4.8)$$

В уравнении (4.8) величина C была рассчитана по формуле $C = \frac{aBD\eta h}{M}$. Отклонение эпитеплового потока от идеального ($1/E$) распределения (коэффициент α) было определено с помощью метода «кадмиевого отношения» по мониторам Au, Co [33]. Установлено $\alpha = 0.024 \pm 2$.

Относительная методика использовалась в нашей работе, чтобы измерить в образцах концентрацию 13 микроэлементов. Образцы $Gd_2O_2S:Pr, Ce$ и стандарт сравнения (стандарт IAEA 433) были упакованы в кварцевые ампулы из стекла высокой чистоты. Образцы массой 30–50 мг 2 часа облучали в реакторе ВВР-М в потоке тепловых $f_{th} = 6.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ и эпитепловых $f_{epi} = 3.1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ нейтронов. После облучения ампулы были промыты раствором 0.5 М HNO_3 и дистиллированной водой. Активность образца и стандарта сравнения была измерена с помощью 20 %-го коаксиального HPGe детектора (ПШПВ 1.7 кэВ по линии γ -излучения с $E_\gamma = 1332.5$ кэВ, Canberra, США). Спектры гамма-излучения были измерены после выдержки в течение 6, 20 и 40 дней. Фильтр Cu-Cd-W-Pb, поглощающий гамма- и рентгеновское излучение, использовался при измерениях спектров гамма-излучения $Gd_2O_2S:Pr, Ce$ и образца сравнения IAEA433. Фрагменты спектров γ -излучения образца $Gd_2O_2S:Pr, Ce$ даны на рисунках 4.23 и 4.24.

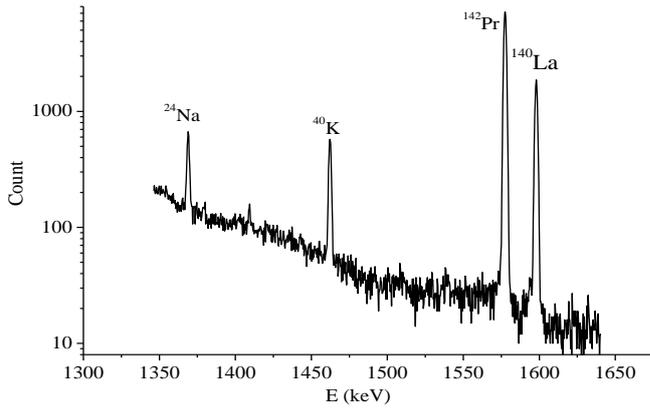


Рисунок 4.23 – Спектр γ -излучения $Gd_2O_2S:Pr,Ce$; зарегистрирован через 6 дней после облучения

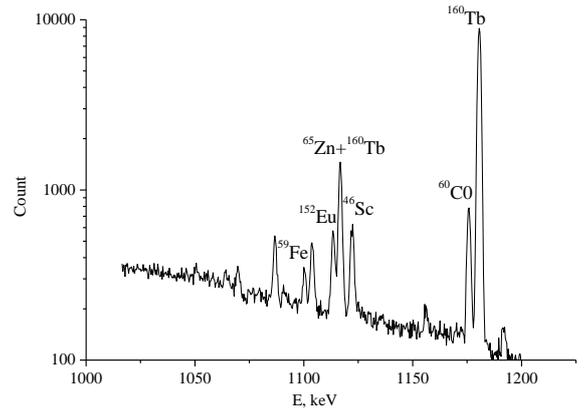


Рисунок 4.24 – Спектр γ -излучения $Gd_2O_2S:Pr,Ce$; зарегистрирован через 20 дней после облучения

Спектры γ -излучения измеряли через 6 и 20 дней после окончания облучения соответственно. На рисунке 4.23 показаны линии ^{24}Na с $E_\gamma = 1368.63$ кэВ и $T_{1/2} = 14.96$ ч; ^{140}La с $E_\gamma = 1596.21$ кэВ и $T_{1/2} = 1.68$ дня; ^{142}Pr с $E_\gamma = 1575.6$ кэВ и $T_{1/2} = 19.1$ ч. В спектре виден фоновый пик ^{40}K с E_γ 1460.8 кэВ. На рисунке 4.24 даны пики изотопов с периодом более 20 дней ^{59}Fe (1099.2 кэВ), ^{152}Eu (1112.1 кэВ), ^{65}Zn (1115.5 кэВ), ^{46}Sc (1120.5 кэВ), ^{60}Co (1173.2 кэВ), ^{160}Tb (1177.9 кэВ).

Гамма-линия ^{65}Zn с $E_\gamma = 1115.546$ кэВ с выходом излучения на один распад ядра 50.6 % совпадает с линией ^{160}Tb 1115.12 кэВ с выходом 1.5652 %, поэтому для расчета содержания Zn в образце необходимо учесть вклад ^{160}Tb в пик полного поглощения ^{65}Zn с $E_\gamma = 1115.546$ кэВ. Площадь пика полного поглощения ^{65}Zn с $E_\gamma = 1115.546$ кэВ рассчитывали по формуле $S_{Zn1115} = S_{1115} - \frac{S_2 \eta_1 V_1}{\eta_2 V_2}$, где S_{1115} – площадь пика в спектре образца с $E_\gamma = 1115.546$ кэВ, S_2 – площадь пика ^{160}Tb в спектре образца с $E_\gamma = 1177.954$ кэВ, η_1 и η_2 – эффективность регистрации HPGe-детектора для γ -излучения с энергией 1115.55 и 1177.95 кэВ соответственно. $V_1 = 1.5652$ % и $V_2 = 14.8694$ % – выход γ -излучения на один распад дочернего ядра ^{160}Tb по линии с E_γ 1115.12 и 1177.954 кэВ соответственно.

Для определения массовой доли Gd и Pr был использован k_0 -метод, а для остальных элементов использовали относительный метод. Массовая доля определяемого элемента в образце рассчитывалась по формуле: $C = \frac{S_{e\ sa} m_{e\ st}}{S_{e\ st} m_{sa}} 100$, где $S_{e\ sa}$ и $S_{e\ st}$ – площади пиков определяемого элемента в образце и стандарте, зарегистрированные за одинаковое время и приведенные к моменту окончания облучения, m_{sa} – масса образца, $m_{e\ st}$ – масса определяемого элемента в стандарте. Площади $S_{e\ sa}$ и $S_{e\ st}$ аналитических пиков γ -излучения в спектре образца и

стандарта, зарегистрированные за одинаковое время и приведенные к моменту окончания облучения. Содержание определяемых элементов в образце дано в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Результаты ИНАА образца сцинтилляционной керамики $Gd_2O_2S:Pr,Ce$

Элемент	$C \pm dC$, % масс	Элемент	$C \pm dC$, % масс	Элемент	$C \pm dC$, % масс
As	$(85 \pm 6) \cdot 10^{-6}$	Eu	$(27 \pm 2) \cdot 10^{-8}$	Zn	$(51 \pm 2) \cdot 10^{-6}$
Ce	$(74 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	Fe	$(11 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	Zr	$(185 \pm 2) \cdot 10^{-5}$
Co	$(110 \pm 5) \cdot 10^{-8}$	La	$(144 \pm 3) \cdot 10^{-7}$	Pr	$(19 \pm 2) \cdot 10^{-4}$
Cr	$(599 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	Sc	$(31 \pm 2) \cdot 10^{-9}$	Gd	81.2 ± 0.2
Cs	$(56 \pm 7) \cdot 10^{-8}$	Tb	$(95 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	Na	$(94 \pm 8) \cdot 10^{-6}$

Пределы обнаружения рассчитывали методом, изложенным в [33] $DL = \frac{m_q \cdot 100}{m_s}$. Здесь $m_q = \frac{A_q M}{N_{ap}(\sigma_{thf} + I_{fepi})D}$ – минимальная масса элемента, регистрируемая с достаточной точностью по его радиоактивности $A_q = \frac{k_q^2}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4\sigma_0^2}{k_q^2}} \right)$, где k_q – обратная величина стандартного отклонения результатов измерений, σ_0 – стандартное отклонение в фоновых измерениях. Спектр высвечивания $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ имеет характерную спектральную линию с $\lambda_{max} = 513$ нм (рисунок 4.25).

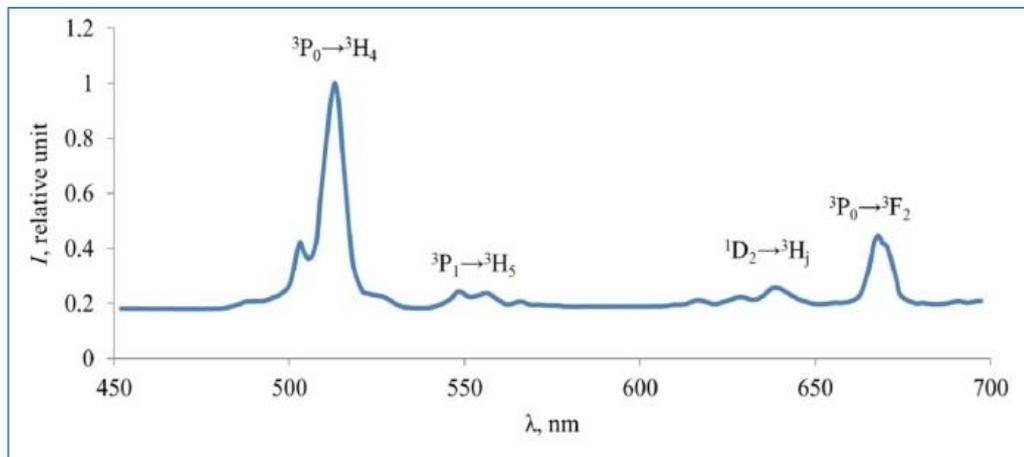


Рисунок 4.25 – Спектр рентгеновской люминесценции керамики $Gd_2O_2S:Pr,Ce$

Эта линия соответствует переходу ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ атома Pr^{3+} . Наличие Tb в образце $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ уменьшает величину послесвечения керамики. Присутствие в керамике примеси Ce приводит к снижению ее светового выхода. Оптические свойства керамики $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ даны в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Оптические свойства керамики $Gd_2O_2S:Pr,Ce$

Параметр	Значение	Примечание
λ_{max} люминесценции, нм	513	
Относительный световой выход (CsI:Tl), %	40	$C_{Ce} = 10^{-5}$ % масс
Время затухания сигнала, мксек	3.2	
Послесвечение через 5 мсек, %	0.045–0.055	$C_{Tb} = 10^{-6}$ % масс
Послесвечение через 500 мсек, %	0.001	
Пропускание керамики на 564 нм %	40±5	Толщина образца 1 мм

Разработана методика нейтронно-активационного анализа сцинтилляционных керамик на основе $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ с поглощением тормозного излучения электронов, β -излучения и мягкого γ -излучения радиоактивных ядер образца. Установлено содержание микропримесей As, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, La, Sc, Tb, Zn, Zr, Na в диапазоне концентраций от 10^{-4} до 10^{-8} % масс и макрокомпонентов Pr, Gd в диапазоне 1–100 % масс в образцах сцинтилляционных керамик. Элементы определены с пределами обнаружения $1.2 \cdot 10^{-4}$ – $1.3 \cdot 10^{-8}$ % масс. Уменьшение концентрации Ce в $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ приводило к увеличению светового выхода рентгеновской люминесценции с $\lambda_{max} = 513$ нм. Максимальный световой выход ~40 % относительно монокристалла CsI:Tl получали, когда концентрация Ce была 10^{-5} %. Легирование тербием до 10^{-6} % снижает послесвечение до 0.045–0.055 % после 5 мс и 0.001 % после 500 мс. ПО, реакции и характеристики ядер, условия облучения и регистрации спектра γ -излучения образца, которые использовали для определения 15 элементов, даны в таблице 4.16.

Результаты работы опубликованы в статьях:

Zinovyev V.G. Determination of Major, Minor and Trace Element Compositions of the $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ Scintillation Ceramics with Neutron Activation Analysis // World Journal of Nuclear Science and Technology. 2014. V. 4. P. 139-147. Published Online July 2014 in SciRes. URL: <http://dx.doi.org/10.4236/wjnst.2014.43018>

Zinovyev V.G. Neutron Activation Analysis of the $Gd_2O_2S:Pr,Ce$ Scintillation Ceramics // Сб. статей 16-й международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования. Разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике» (5–6 дек. 2013, СПб.). С. 78–85.

Таблица 4.16 – Условия облучения, ПО, ядерные характеристики нуклидов определяемых элементов

Реакция	p , % [30]	E_γ , кэВ [124]	γ -abn, % [124]	σ_{th} , барн [30]	I , барн [30]	$T_{1/2}$, ч [124]	DL , %	t_{cool} , день	t_{meas} , сек
$^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$	100	1368.6±0.2	100±0	0.517±0.004	0.311±0.010	14.959	1.2·10 ⁻⁵	6	1800
$^{45}\text{Sc}(n,\gamma)^{46}\text{Sc}$	100	1120.545±0.004	99.987±0.001	27.2±0.2	12.1±0.5	2010.96	1.3·10 ⁻⁸	40	10000
$^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$	4.345	320.0842±0.0009	10.08±0.23	15.4±0.2	11.7±0.2	664.8961	1.2·10 ⁻⁴	40	10000
$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$	0.282	1099.245±0.003	56.5±1.8	1.32±0.03	1.50±0.07	1067.88	3.7·10 ⁻⁵	40	10000
$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$	100	1173.228±0.003	99.85±0.03	37.18±0.06	74±2	46206.69	2.9·10 ⁻⁷	40	10000
$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$	48.63	1115.546±0.004	50.70±0.13	0.79±0.02 ¹	1.37±0.06	5853.6	6.3·10 ⁻⁶	40	10000
$^{75}\text{As}(n,\gamma)^{76}\text{As}$	100	559.10±0.05	45±2	4.09±0.08	62±2	26.24	4.1·10 ⁻⁶	10	1800
$^{94}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr}$	17.38	756.730±0.012	54.5±0.2	0.0494±0.0017 ¹	0.28±0.01	1536.48	1.5·10 ⁻⁴	40	10000
$^{109}\text{Ag}(n,\gamma)^{110m}\text{Ag}$	48.161	884.6781±0.0013	72.7±0.4	91.0±1.0	65.1±2.9	5994.239	3.4·10 ⁻⁶	40	10000
$^{123}\text{Sb}(n,\gamma)^{124}\text{Sb}$	42.79	1690.975±0.004	47.79±0.18	3.88±0.12 ¹	126±20	1444.8	1.1·10 ⁻⁵	40	10000
$^{133}\text{Cs}(n,\gamma)^{134}\text{Cs}$	100	795.864±0.004	85.45±0.06	30.3±1.1	437±26	18103.54	3.6·10 ⁻⁷	40	10000
$^{139}\text{La}(n,\gamma)^{140}\text{La}$	99.91	1596.21±0.04	95.4±1.4	9.04±0.04	12.1±0.6	40.27439	1.2·10 ⁻⁷	6	1800
$^{140}\text{Ce}(n,\gamma)^{141}\text{Ce}$	88.449	145.4432±0.0014	48.3±0.2	0.58±0.02 ¹	0.54±0.05	780.1919	5.84·10 ⁻⁵	40	10000
$^{141}\text{Pr}(n,\gamma)^{142}\text{Pr}$	100	1575.8±0.4	3.7±0.4	11.5±0.3	17.4±2.0	19.12	1.6·10 ⁻⁴	3	1800
$^{151}\text{Eu}(n,\gamma)^{152}\text{Eu}$	47.81	1408.005±0.003	21.07±0.10	9200±100	1510±330	118665.3	7.8·10 ⁻⁸	40	10000
$^{152}\text{Gd}(n,\gamma)^{153}\text{Gd}$	0.20	97.43100±0.00021	29.0±0.8	735±20 ¹	2020±160	5769.6	6.9·10 ⁻²	40	10000
$^{159}\text{Tb}(n,\gamma)^{160}\text{Tb}$	100	966.166±0.002	25.1±0.5	23.4±0.4	418±20	1735.2	8.7·10 ⁻⁸	40	10000
$^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$	28.43	685.73±0.04	27.3±0.9	38.1±0.5	480±15	23.72	7.6·10 ⁻⁶	6	1800
$^{232}\text{Th}(n,\gamma)^{233}\text{Th} (^{233}\text{Pa})$	100	311.904±0.005	38.5±0.4	7.35±0.03	83.3±1.5	647.4	4.3·10 ⁻⁴	40	10000

Примечание: E_γ – энергия гамма-излучения, p – распространенность аналитического изотопа, σ_{th} – сечение радиационного захвата теплового нейтрона, I – резонансный интеграл, $T_{1/2}$ – период полураспада, t_{cool} – время выдержки образца после облучения, t_{meas} – время регистрации спектра гамма-излучения образца, γ -abn – среднее число фотонов гамма-излучения с энергией E_γ на 100 событий распада дочернего ядра, ¹ сечение радиационного захвата нейтрона, измеренное в максвелловском нейтронном поле.

4.4 Радиохимический нейтронно-активационный анализ чистого урана с предварительным концентрированием определяемых элементов

Рабочие характеристики ядерных материалов на основе урана и тория зависят от их химической чистоты, поскольку примеси влияют как на коэффициент полезного использования нейтронов, так и на металлургические характеристики ядерного топлива. Поэтому ядерные материалы должны отвечать строгим техническим требованиям и подвергаться контролю элементного состава на всех этапах изготовления. Много работ посвящено методам анализа урана [127], [128], [129], [130] и изучению влияния продуктов деления ^{235}U на результаты анализа [131], [132], [133]. Однако работ по нейтронно-активационному анализу U очень мало [134], [135].

4.4.1 Эксперимент

Облучение: исследуемые образцы и образцы сравнения облучали в мокром канале реактора ВВР-СМ (ИЯФ АН РУз). Плотность потока нейтронов 10^{14} см $^{-2}$ ·с $^{-1}$. Время облучения 1–5 часов.

Реактивы, использованные в работе, имели квалификацию не ниже «х.ч.». В качестве экстрагента использован трибутилфосфат (ТБФ) квалификации «ос.ч.», который наносили на порошок политетрафторэтилена (ПТФЭ). Растворы азотной кислоты готовили из концентрированной HNO_3 марки о.с.ч. Экстракционное хроматографическое разделение элементов исследовали методом радиоактивных индикаторов. Для приготовления радиоактивных индикаторов (радиоактивных меток) растворяли облученные в реакторе металлы или их соли в растворах минеральных кислот. В качестве образца урана использован уранилацетат $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ квалификации «х.ч.». Перманганат калия KMnO_4 квалификации «ос.ч.» использовали для окисления Np (IV,V) до Np (VI).

Подготовка сорбента для хроматографии [136]. ТБФ, насыщенный раствором 6 М HCl , добавляли при постоянном перемешивании в порошок ПТФЭ из расчета 0.33 мл органической фазы на 1 г твердого носителя. Воздух из сорбента удаляли в процессе кипячения на водяной бане в круглодонной колбе в растворе 0.1 М HCl при слабом разряжении от водоструйного насоса. Десорбцию воздуха продолжали до тех пор, пока сорбент не выпадал на дно колбы. Охлажденный сорбент суспензионным методом переносили в хроматографическую колонку и слегка утрамбовывали стеклянной палочкой.

Образцы сравнения готовили из полосок фильтровальной бумаги, на которые наносили растворы солей определяемых элементов. Полоски бумаги высушивали под ИК-лампой, запаивали в полиэтиленовые пакеты и заворачивали в алюминиевую фольгу.

Спектрометрическое оборудование состояло из HPGe детектора GC1518 (эффективность 15%, ПШПВ 1.7 кэВ по $E_\gamma = 1332.5$ кэВ ^{60}Co) в комплекте с анализатором DSA-1000 и программным обеспечением Genie-2000 (Canberra, USA).

Методика РНАА. Исследуемые образцы массой 100 мг и образцы сравнения облучали в реакторе ВВР-СМ. Время облучения 5 часов. Плотность потока нейтронов 10^{14} см⁻²·с⁻¹. Время выдержки образцов после облучения 24 часа. Радиоактивные образцы растворили в 5 мл 6 М HNO₃. Полученный раствор вносили в хроматографическую колонку. Определяемые элементы элюировали в 65 мл 6 М HNO₃ со скоростью 0.7–0.8 мл/мин. Для удаления из элюата $^{131,132}\text{J}$ его переводили в атомарное состояние, добавляя в раствор 3–5 мг КJ. При упаривании элюата до объема 8–10 мл йод испарялся и не мешал анализу. После выпаривания раствор переливали в стеклянный бюкс и регистрировали спектр γ -излучения. Стандарты обрабатывались аналогично образцам.

Методика НАА с предварительным концентрированием. Необлученный образец весом 50 мг растворяли в 5 мл 6 М HNO₃. Раствор переносили в хроматографическую колонку и элюировали примеси в 65 мл 6 М HNO₃ со скоростью 0.7–0.8 мл/мин. Элюат выпаривали под инфракрасной лампой. Сухой остаток и стандарты облучали 5 часов в канале реактора в потоке нейтронов 10^{14} см⁻²·с⁻¹. Перед регистрацией спектра γ -излучения образца сухой остаток переносили в стеклянный бюкс и растворяли в 5 мл 6 М HNO₃.

4.4.2 Результаты и обсуждение

Разработана методика радиохимического анализа образцов чистого U с отделением ^{239}Np от определяемых элементов в экстракционной хроматографической системе ТБФ–6 М HNO₃ с переводом Np(IV,V) в Np(VI) с помощью KMnO₄. На рисунках 4.26, 4.27а и 4.27б даны спектры облученного образца U до и после радиохимического отделения Np. При реакторном облучении образца урана при делении ^{235}U интенсивно нарабатываются элементы с массовыми номерами 85–105 и 130–150. Высокая радиоактивность этих элементов ограничивает возможности НАА.

Исследовано влияние продуктов деления ^{235}U на результаты анализа урана. Установлено большое влияние ^{99}Mo и $^{131,132}\text{J}$ на результаты РНАА [137], [138], [139], [140], [141]. Радиоактивный $^{131,132}\text{J}$ удаляли, добавляя в элюат перед его выпариванием 1–2 мг КJ. Для устранения влияния ^{239}Np и продуктов деления ^{235}U [20] [21] на результаты анализа

образца чистого U выполнено предварительное концентрирование определяемых элементов в растворе необлученного образца в 6 М HNO₃ и количественное экстракционно-хроматографическое концентрирование матрицы образца на колонке с трибутилфосфатом, нанесенным на тефлоновый порошок.

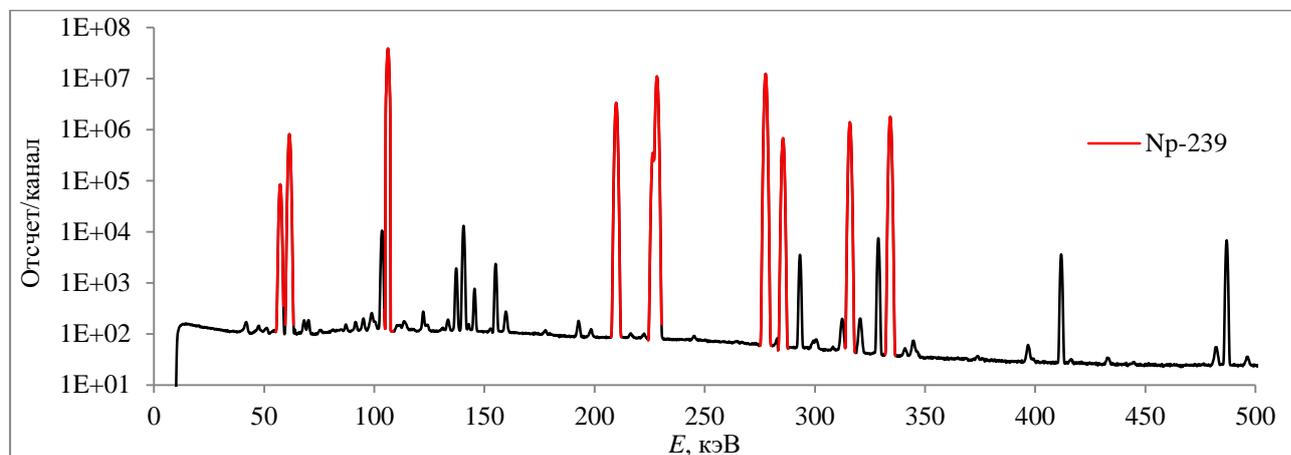
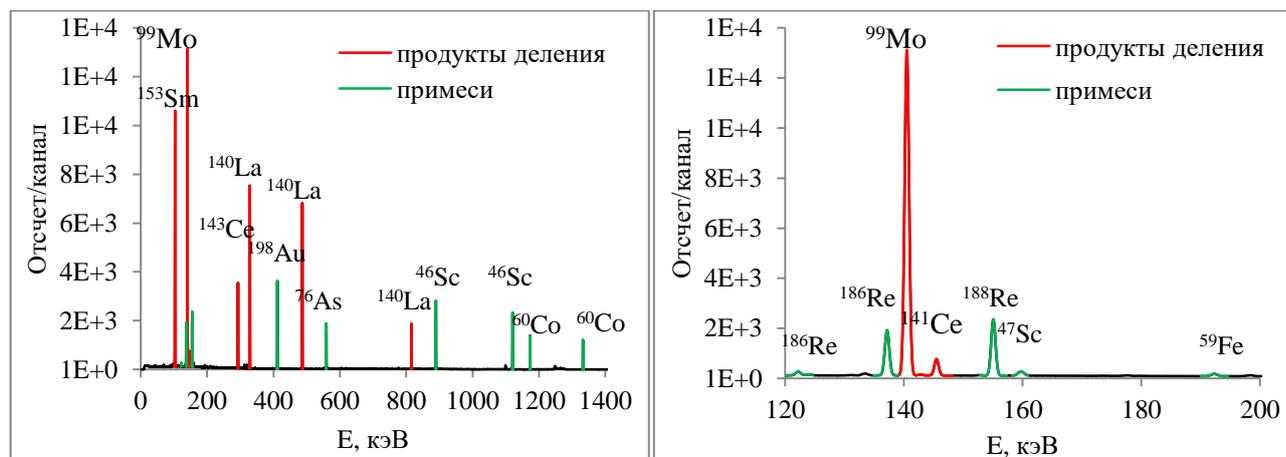


Рисунок 4.26 – Спектр облученного образца U до радиохимического отделения Np(VI)



а)

б)

Рисунок 4.27 – Спектр облученного образца U после радиохимического отделения Np(VI)

При экстракционном хроматографическом разделении элементов в системе ТБФ – 6 М HNO₃ все примеси переводятся в 50 мл элюата. Элюат выпаривается, после чего сухой остаток облучается. В спектре γ -излучения сухого остатка нет пиков Np и Pu. В методике с предварительным концентрированием спектр γ -излучения образца регистрировали через 10 дней после конца облучения (рисунок 4.28).

Результаты радиохимического анализа, ИСП МС и методики с предварительным концентрированием даны в таблице 4.17. Установлено, что после предварительного

концентрирования элементов в системе ТБФ–6 М HNO₃ в спектре γ -излучения облученного образца отсутствуют аналитические линии γ -излучения Np и Pu. Это позволило в образце чистого урана определить концентрации элементов, в том числе элементов, входящих в состав продуктов деления ²³⁵U. Пределы обнаружения определяемых элементов для методики с предварительным концентрированием даны в таблице 4.18.

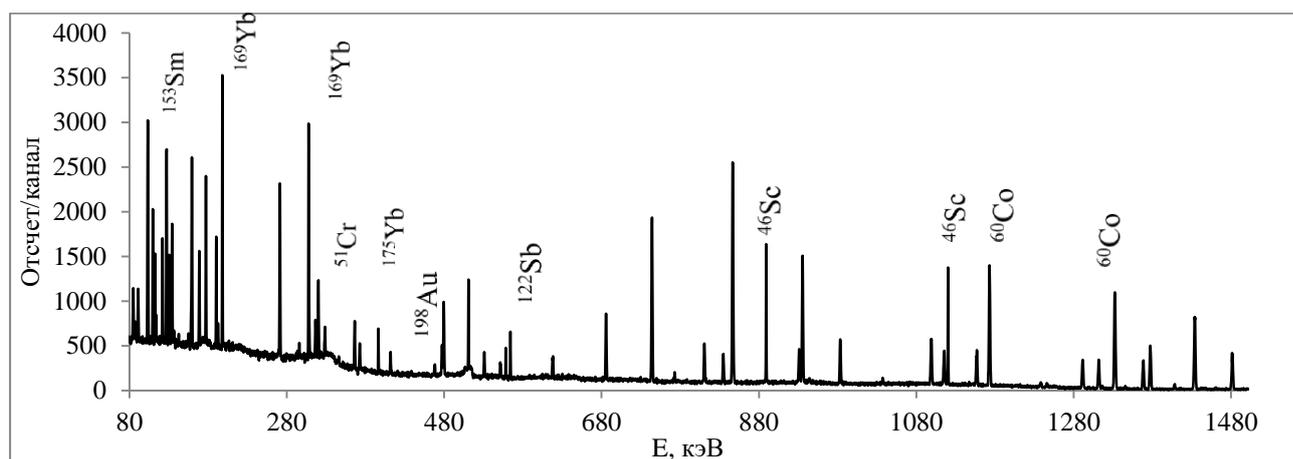


Рисунок 4.28 – Спектр γ -излучения образцов чистого U после предварительного концентрирования определяемых элементов в системе ТБФ – 6 М HNO₃

Таблица 4.17 – Сравнение результатов анализа чистого урана

Элемент	Концентрация, масс %			Элемент	Концентрация, масс %		
	РНАА	Пред. кон.	ИСП МС		РНАА	Пред. кон.	ИСП МС
Na	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$	Ce	5.3	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$
K	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	Sm	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-7}$
Sc	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	Eu	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$
Cr	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	Gd	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-6}$
Fe	$6.9 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	Tb	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$5.7 \cdot 10^{-6}$
Ga	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-6}$	W	$5.6 \cdot 10^{-6}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
Mo	1.2	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	Re	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$
Cs	0.6	$4.1 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	Au	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$4.1 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-7}$

Таблица 4.18 – ПО (%) методики с предварительным концентрированием элементов

Элемент	ПО, %						
Na	$5 \cdot 10^{-8}$	Cu	$9 \cdot 10^{-8}$	In	$2 \cdot 10^{-6}$	Dy	$3 \cdot 10^{-6}$
K	$2 \cdot 10^{-5}$	Zn	$6 \cdot 10^{-6}$	Sb	$3 \cdot 10^{-7}$	Hf	$8 \cdot 10^{-7}$
Sc	$3 \cdot 10^{-8}$	Ga	$1 \cdot 10^{-6}$	Te	$2 \cdot 10^{-6}$	W	$6 \cdot 10^{-7}$
Cr	$3 \cdot 10^{-6}$	As	$4 \cdot 10^{-8}$	Sm	$7 \cdot 10^{-7}$	Re	$4 \cdot 10^{-5}$
Co	$1 \cdot 10^{-7}$	Rb	$1 \cdot 10^{-5}$	Eu	$8 \cdot 10^{-7}$	Au	$5 \cdot 10^{-9}$
Fe	$9 \cdot 10^{-5}$	Ag	$2 \cdot 10^{-6}$	Gd	$5 \cdot 10^{-6}$		
Ni	$1 \cdot 10^{-5}$	Cd	$4 \cdot 10^{-6}$	Tb	$4 \cdot 10^{-6}$		

4.4.3 Выводы

Разработана радиохимическая методика анализа урана с использованием экстракционно-хроматографического отделения Np(VI) и матрицы образца от определяемых элементов в системе ТБФ – 6 М HNO_3 . Установлено, что для РНАА при весе образца урана 100 мг концентрация Y, Zr, Mo, Cs, La, Ce, Pr, Nd превышает истинную концентрацию в 2500–3000 раз. Как пример определения концентрации элементов из состава продуктов деления ^{235}U , в таблице 4.17 даны концентрации Mo, Cs, Ce. Поэтому определить элементы, соответствующие продуктам деления ^{235}U , радиохимическим методом невозможно.

Методика с предварительным концентрированием 26 элементов, в том числе элементов, соответствующих продуктам деления ^{235}U , позволила определить их концентрации в образце чистого урана с пределами обнаружения 10^{-5} – 10^{-9} % масс (таблица 4.18). Методику можно использовать для определения примесей в уране и его соединениях, таких как U_3O_8 .

4.5 Исследование элементного состава технического кобальта методом ИНАА

Кобальт широко используется для производства различных сверхтвердых сплавов вольфрама, которые являются карбидами вольфрама, цементированными кобальтом. В таком кобальте содержание марганца, натрия, кальция, должно быть не более 0.015 % и Ni не более 1.0 %. Разработка методов нейтронно-активационного определения примесей в кобальте связано с рядом трудностей. Большое разнообразие ядерных реакций [142], [143] в результате взаимодействия нейтронов ядерного реактора с единственным стабильным ядром кобальта (^{59}Co) приводит к сложному спектру гамма-излучения облученного образца. Поэтому идентификация линий гамма-излучения примесных радионуклидов достаточно сложна. Кроме того, содержание марганца в кобальте определяется по радионуклиду ^{56}Mn , поэтому необходимо учитывать вклад реакции $^{59}\text{Co}(n,\alpha)^{56}\text{Mn}$ или создать такие условия облучения и измерения, что ее влияние может быть незначительным и сопоставимым с погрешностью измерения данного элемента. При определении никеля по ядерной реакции $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ необходимо учитывать вклад ^{58}Co из реакции $^{59}\text{Co}(n,2n)^{58}\text{Co}$. Кобальт – элемент с высоким сечением активации и поглощения тепловых и резонансных нейтронов. Поэтому надо принять во внимание возмущение потока нейтронов и эффект самоэкранирования, которые могут увеличить погрешность определения элементов. В разработанной методике расчетным способом учитываются эффект возмущения и эффект самоэкранирования

нейтронного потока материалом образца. Разработанная методика ИНАА позволила определить 13 элементов в техническом кобальте.

4.5.1 Эксперимент и теория

Металлические порошки Co и его оксидов прессовали в виде дисков диаметром 10 мм, толщиной 0.05–0.2 мм и массой 90–120 мг. Многоэлементные стандарты были подготовлены нанесением известного количества раствора соответствующего элемента на полоски беззольной фильтровальной бумаги. В многоэлементных стандартах элементы были объединены в группы таким образом, чтобы не могла возникнуть интерференция аналитических линий γ -излучения этих элементов. Образцы и стандарты облучали в реакторе в потоке нейтронов с известной плотностью и энергетическим распределением. Операторы реактора измеряли плотность и энергетическое распределение потока в каждом канале. Условия облучения, охлаждения и измерения представлены в таблице 4.19. Экспериментальные условия были выбраны на основе ядерных характеристик кобальта и определяемых примесей.

Таблица 4.19 – Экспериментальные условия для определения примесей в кобальте

Элементы	Спектр и поток нейтронов, $\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$	Вес образца, г	Время облучения	Время охлаждения	Время измерения
Al, Cl, Ca, V	$6.5 \cdot 10^{10}$ тепловые нейтроны	0.05	3 мин	2 мин	5 мин
Na, K, Cr, Mn, Cu, As, Mo, W	$6.5 \cdot 10^{10}$ тепловые нейтроны	0.05	1 ч	2–3 ч	5 мин
Cr, Ni, W	$\sim 10^{14}$ эпитепловые нейтроны	0.1	1 мин	3–4 суток	5 мин

Вклад ^{58}Co из реакции $^{59}\text{Co}(n,2n)^{58}\text{Co}$ в интенсивность ^{58}Co из реакции $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ не превышает 0.5–2 %. Это значение было определено на основании экспериментально измеренного распределения потока реакторных нейтронов по энергии. Отношение плотности потока нейтронов с энергией выше 1 МэВ (порог $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ реакции – 1 МэВ) к плотности потока нейтронов с энергией выше 11 МэВ (порог $^{59}\text{Co}(n,2n)^{58}\text{Co}$ реакции – 11 МэВ) был 720. Сечение реакции $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ составляет 0.0105 барн; сечение реакции $^{59}\text{Co}(n,2n)^{58}\text{Co}$ составляет 0.0004 барн. Значения пороговых энергий и сечения реакций взяты из справочника [143]. Вклад интенсивности γ -излучения ^{56}Mn из ядерной реакции $^{59}\text{Co}(n,\alpha)^{56}\text{Mn}$ в интенсивность γ -излучения ^{56}Mn из ядерной реакции $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$ меньше 1 %. Это связано с тем, что реакция $^{59}\text{Co}(n,\alpha)^{56}\text{Mn}$ протекает на быстрых нейтронах с энергией больше

10 МэВ и имеет сечение активации $\sigma_{14\text{МэВ}} = 0.030$ барн, а реакция $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$ на тепловых нейтронах имеет $\sigma_{\text{th}} = 13.3$ барн и на быстрых нейтронах – $\sigma_{14\text{МэВ}} = 0.00084$ барн.

Для измерения и обработки спектров γ -излучения образцов и стандартов был использован полупроводниковый коаксиальный HPGe детектор (разрешение 1.7 кэВ по линии ^{60}Co , $E_\gamma = 1332.5$ кэВ, относительная эффективность 15 %) с зарядочувствительным усилителем и многоканальный анализатор DSA1000 с программным обеспечением Genie-2000 (Canberra, USA). Спектры были измерены с использованием составного фильтра Al (2 мм) – Pb (5 мм) – Cd (1 мм) – Cu (1 мм) для поглощения низкоэнергетической составляющей гамма-излучения $^{60\text{m}}\text{Co}$ с $E_\gamma = 58.6$ кэВ, (2 %) и ^{61}Co с $E_\gamma = 67.4$ кэВ (84.67 %).

Возмущение нейтронного поля фольгой, вырезанной в виде дисков радиусом R:

$$H_\Phi(r=0, z) = \frac{\Phi_0 - \Phi(r=0, z)}{\bar{\Phi}(r=0, z)} = \frac{\Delta\Phi(r=0, z)}{\bar{\Phi}(r=0, z)} = \frac{\frac{1}{2D} \int_0^R \frac{e^{-\sqrt{r^2+z^2}/L}}{\sqrt{r^2+z^2}} Q(r) r dr}{\bar{\Phi}(r=0, z)}, \quad (4.9)$$

где $Q(r) = \frac{\bar{\Phi}(r=0, z)}{2} \frac{\varphi_0(\mu_a \delta)}{1 - \frac{3}{4} \varphi_1^*(\mu_a \delta)}$, Φ_0 – невозмущенный поток, $\Phi(r)$ – поток около поверхности образца, $\bar{\Phi}(r=0, z)$ – средний поток над поверхностью образца; r – расстояние, откладываемое от центра вдоль радиуса фольги. Возмущение потока рассчитывали по формуле [6]:

$$H_\Phi(r=0, z) = \frac{3}{4} \frac{L}{\lambda_{tr}} \left(e^{-z/L} - e^{-\frac{1}{L} \sqrt{R^2+z^2}} \right) \frac{\varphi_0(\mu_a \delta)}{1 - \frac{3}{4} \varphi_1^*(\mu_a \delta)}, \quad (4.10)$$

где $L = \sqrt{\frac{\lambda_{tr} \cdot \lambda_{abs}}{3}}$ – длина диффузии; $\lambda_{tr} = \frac{\lambda_s}{1 - \frac{2}{3} A}$ – транспортная длина свободного пробега нейтронов; $\lambda_s = \frac{1}{\Sigma_s}$ и $\lambda_{abs} = \frac{1}{\Sigma_{abs}}$ – свободная длина пробега нейтрона при рассеянии и поглощении; R – радиус диска; $\varphi_0(\mu_a \delta)$ – вероятность поглощения теплового нейтрона в образце; z – расстояние до образца; $\mu_a = \Sigma_a / \rho$ – массовый коэффициент поглощения; ρ – плотность материала фольги; $\delta = \rho \cdot d$ – толщина фольги ($\text{г} \cdot \text{см}^{-2}$). В уравнении (4.10)

$$\varphi_1^*(\mu_a \delta) = \frac{2}{3} (1 - e^{-\mu_a \delta}) + \frac{\mu_a \delta}{3} [1 - \varphi_0(\mu_a \delta)] \quad (4.11)$$

Если $\varphi_0(\mu_a \delta) < 0.3$, тогда $\varphi_1^*(\mu_a \delta) \approx \frac{1}{2} \varphi_0(\mu_a \delta)$. Вероятность поглощения теплового нейтрона в образце рассчитывали по формуле [6]:

$$\varphi_0(\mu_a \delta) = 1 - 2 \int_0^1 t e^{-\frac{\mu_a \delta}{t}} dt \quad (4.12)$$

или для грубой оценки по формуле $\varphi_0(\mu_a \delta) = \frac{2\mu_a \delta}{1+2\mu_a \delta}$. На рисунке 4.29 дана зависимость вероятности поглощения теплового нейтрона от толщины кобальтовой фольги, рассчитанная по уравнению (4.12).

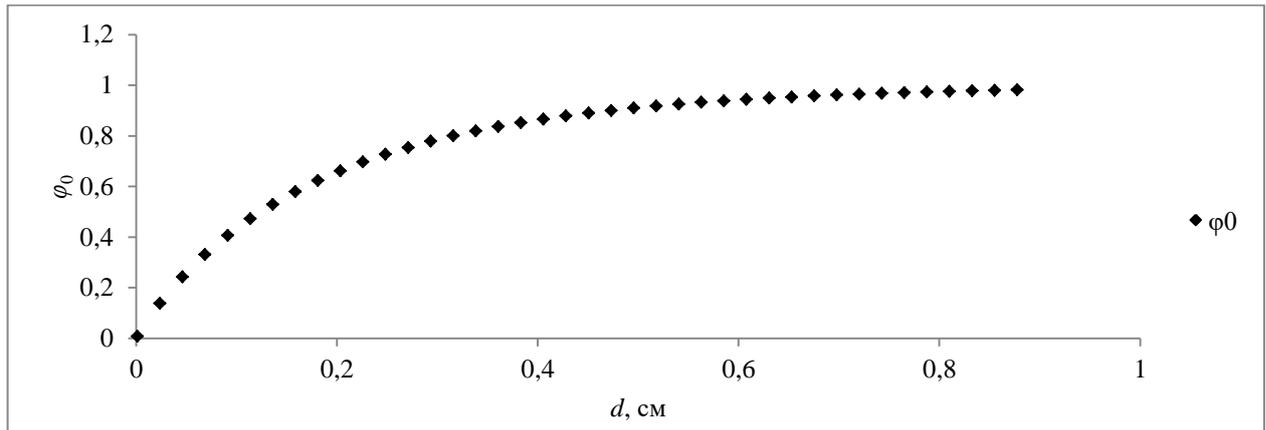


Рисунок 4.29 – Зависимость φ_0 от толщины кобальтовой фольги d

На рисунке 4.30 и 4.31 даны зависимости величины H_Φ от расстояния z до кобальтовых пластин и зависимость F_{th} от толщины кобальтовой фольги d . Пластины изготовлены в виде дисков радиусом 0.5 см и толщиной 0.015, 0.010 и 0.005 см. Возмущение изотропного поля тепловых нейтронов на расстоянии 1 мм от кобальтовой фольги уменьшается от 0.3 до 0.1 % при изменении толщины фольги от 0.015 до 0.005 см.

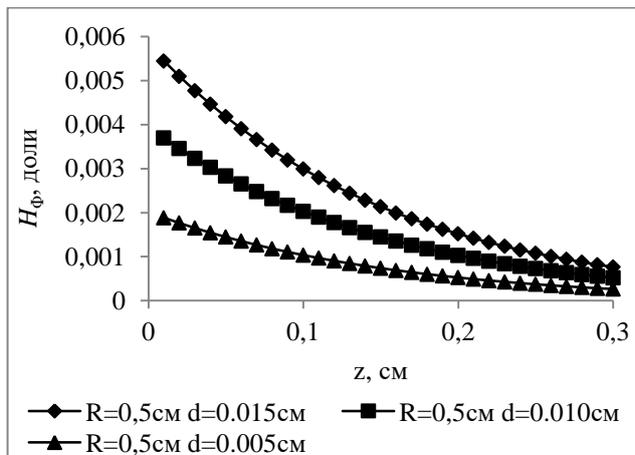


Рисунок 4.30 – Зависимость H_Φ от z кобальтовых пластин в изотропном поле тепловых нейтронов

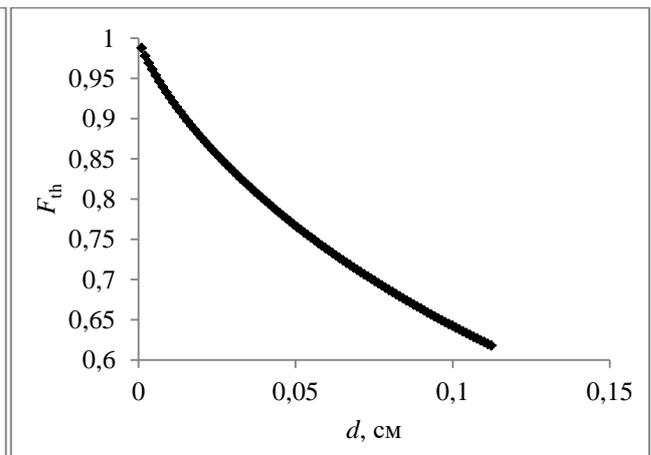


Рисунок 4.31 – Зависимость F_{th} от толщины кобальтовой фольги d

Таким образом, диски из прессованного порошка металлического кобальта диаметром 1 см и толщиной 0.005–0.015 см должны быть расположены на расстоянии 0.3 см друг от друга, чтобы получить возмущение потока на поверхности не более 0.1 %.

Если фольга находится в однородном нейтронном поле, отсутствует рассеяние нейтронов в фольге ($\mu_t = \mu_a$), нейтроны не попадают в фольгу через боковую поверхность ($R \gg d$), тогда коэффициент самоэкранирования тепловых нейтронов в фольге рассчитывали по формуле [6]:

$$F_{th} = \frac{\varphi_0(\mu_a \delta)}{2\mu_a \delta} \quad (4.13)$$

Зависимость коэффициента F_{th} от толщины фольги d (см) представлена на рисунке 4.31.

Обычно коэффициент самоэкранирования резонансных нейтронов рассчитывают по формуле Труббе [144]. Ограничения в формуле Трубе: у Со существует один резонанс с энергией 132 эВ, а $1/v$ – компонента сечения ничтожно мала, тогда:

$$F_{res} = 1 + \frac{\Sigma_a d \ln(\Sigma_a d)}{4} - 0.3274 \Sigma_a d \quad \text{при } \Sigma_a \cdot d \ll 1, \quad (4.14)$$

$$F_{res} = \frac{1}{\sqrt{1+2\Sigma_a d}} \quad \text{при } 0.1 < \Sigma_a \cdot d < 10, \quad (4.15)$$

$$F_{res} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\Sigma_a d}} \quad \text{при } \Sigma_a \cdot d \gg 1, \quad (4.16)$$

где Σ_a – макроскопическое сечение поглощения и d – толщина образца. Также F_{res} был рассчитан по уравнению [6]:

$$F_{res} = \frac{I_{eff,act}}{I_{act}}, \quad (4.17)$$

где $I_{eff,act} = 2\sigma_{act}^{1/V}(E_c) + \sum_i \frac{\lambda_i I_{\infty,i}}{\sqrt{1+2N d \sigma_{i,0}}}$ – эффективный резонансный интеграл активации, $I_{act} = 2\sigma_{act}^{1/V}(E_c) + \sum_i \lambda_i I_{\infty,i}$ – резонансный интеграл активации; $\sigma_{act}^{1/V}(E_c)$ – $1/v$ составляющая сечения активации в нижней граничной энергии E_c резонансного интеграла; $I_{\infty,i} = \frac{\pi}{2} \sigma_{i,0} \frac{\Gamma_i}{E_{r,i}}$ – резонансный интеграл при бесконечном разбавлении для i -го резонанса; $E_{r,i}$ – энергия в

максимуме i -го резонанса; Γ_i – полная ширина i -го резонанса; $\sigma_{i,0} = 4\pi \left(\frac{\lambda_{r,i}}{2\pi}\right)^2 g \frac{\Gamma_{n,i}}{\Gamma_i}$ – сечение активации в максимуме i -го резонанса; $g = \frac{2J+1}{2(2I+1)}$ – статистический весовой множитель; $\lambda_{r,i}$ – длина волны де Бройля для i -го резонанса; $\Gamma_{n,i}$ – нейтронная ширина i -го резонанса; Γ_γ – гамма-ширина i -го резонанса; $\lambda_i = \frac{w_i}{\sum_i w_i}$ – доля активации за счет i -го резонанса, приводящая к рассматриваемой активности; $w_i = \left(\frac{\Gamma_\gamma (2J+1)\Gamma_n}{E_r^2 (2I+1)\Gamma}\right)_i$ – вес i -го резонанса [40]; J – спин i -го резонанса; I – спин ядра мишени; N – количество атомов в 1 см^3 . Зависимости коэффициента самоэкранирования от толщины диска для резонансных нейтронов, рассчитанные с помощью формул (4.14), (4.15) и (4.15), показаны на рисунке 4.32.

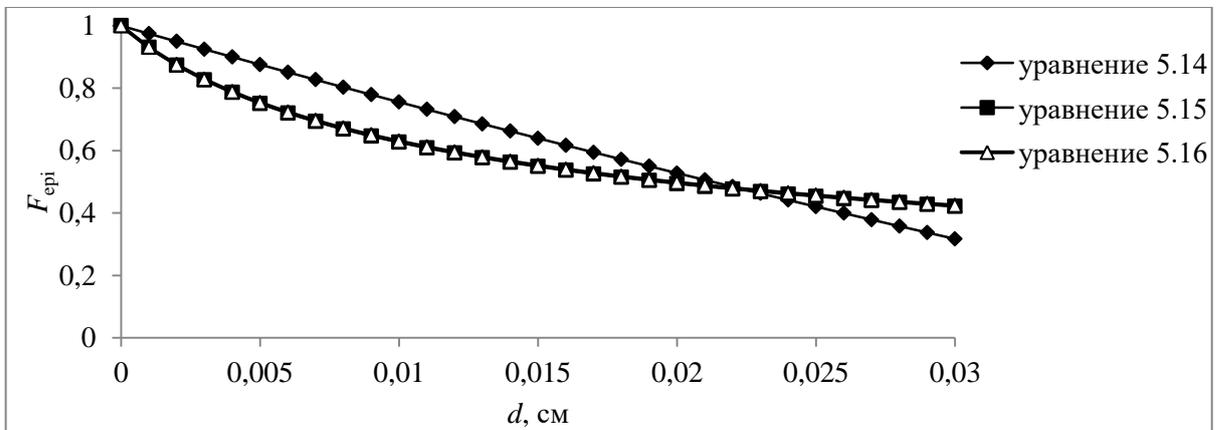


Рисунок 4.32 – Коэффициенты самоэкранирования резонансных нейтронов, полученные с помощью формул (4.14), (4.15) и (4.16)

Для расчета коэффициента самоэкранирования кобальтовой фольги, облучаемой общим потоком нейтронов без учета рассеяния нейтронов в фольге, использовали уравнение:

$$F_t = \frac{1}{2\xi} \left(1 - e^{-\xi} + \xi \cdot e^{-\xi} + \xi^2 \left(C + \ln \xi + \sum_{n=1}^p \frac{(-\xi)^n}{n \cdot n!} \right) \right), \quad (4.18)$$

где $C = 0.577215$ – константа Эйлера. Величину ξ рассчитывали по формуле $\xi = \frac{Rd}{R+d} \Sigma_{eff}$. В уравнении: $\Sigma_{eff} = \sum_i \left(N_i \frac{\sigma_{abs,i} \Phi_{th} + I_{abs,i} \Phi_{epi}}{\Phi_{th} + \Phi_{epi}} \right)$ – эффективное макроскопическое сечение взаимодействия нейтрона с образцом (суммирование ведется по всем i матричным элементам образца); σ_{abs} , I_{abs} – сечение поглощения теплового нейтрона и резонансный интеграл поглощения; Φ_{th} и Φ_{epi} – плотность потока тепловых и эпитепловых нейтронов; N_i – количество атомов i -го изотопа в 1 см^3 образца; R и d – радиус и толщина фольги (см). Параметр суммирования p в уравнении (4.18) определяли из условия: $p = 5$ если $\xi < 0.1$;

$p = 10$ если $0.1 < \xi < 1$; $p = \text{int}(5\xi+5)$ если $\xi > 1$. Для расчета коэффициента самоэкранирования фольгой, облучаемой общим потоком нейтронов с учетом рассеяния нейтронов в фольге, использовали уравнение:

$$F_{t,sc} = \frac{F_t}{1 - (\Sigma_{sc}/\Sigma_t)(1 - F_t)}. \quad (4.19)$$

В уравнении (4.19) $\Sigma_t = \Sigma_{sc} + \Sigma_{abs}$. Рассчитанные по уравнениям (4.18) и (4.19) зависимости коэффициентов самоэкранирования F_t и $F_{t,sc}$ кобальтовой фольги ($R=0.5$ см) от толщины d (см) при облучении в общем потоке нейтронов представлены на рисунке 4.33. Так как образцы облучались потоком тепловых нейтронов для определения Na, Al, Cl, K, Ca, V, Mn, Cu, As и резонансными нейтронами для определения Cr, Ni, Mo, W (таблица 4.19), то поправки на самоэкранирование были рассчитаны отдельно для тепловых и резонансных нейтронов. При облучении общим потоком эти поправочные коэффициенты можно просуммировать, так как кадмиевые отношения (7.4–8.0) для всех используемых каналов были хорошо известны.

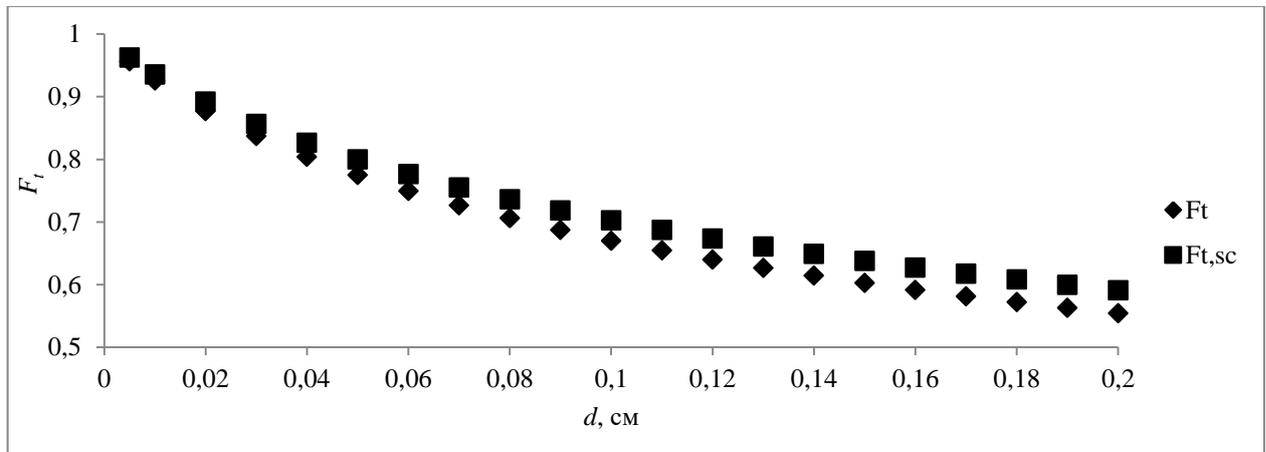


Рисунок 4.33 – Зависимость коэффициентов самоэкранирования от толщины d кобальтовой фольги при облучении в общем потоке нейтронов; $R=0.5$ см

Коэффициенты самоэкранирования тепловых и резонансных нейтронов для дисков с максимальной и минимальной толщиной приведены в таблице 4.20. Расчет показал, что поправки на самоэкранирование нейтронов в образцах не были большими, но они должны быть учтены в итоговых результатах, при толщине образца более 0.005 см. Так как очень сложно учесть возмущение потока нейтронов, расстояния между образцами и стандартами было установлено так, что возмущение на поверхности каждого образца было незначительным.

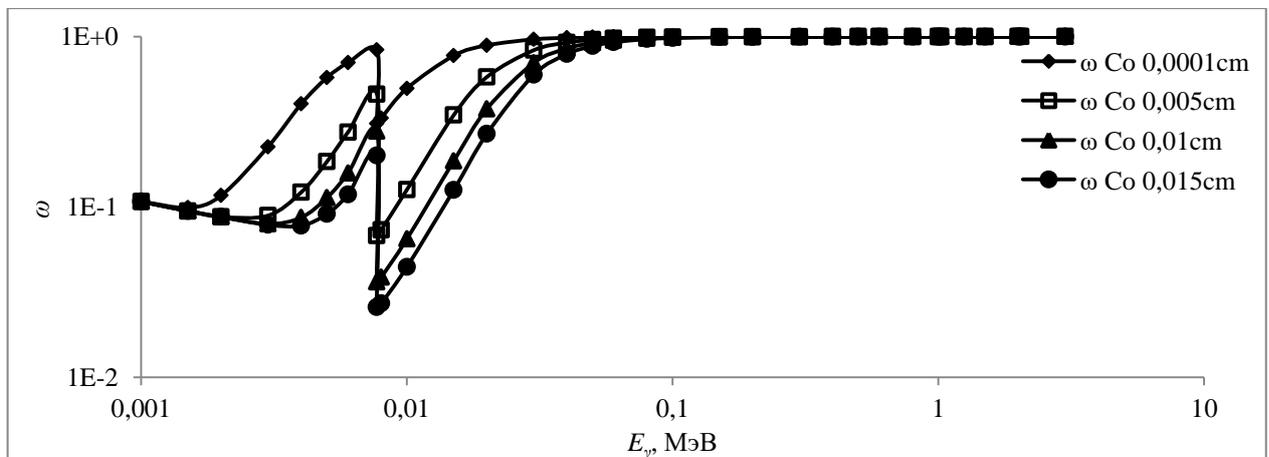
Таблица 4.20 – Коэффициенты самоэкранирования кобальтовой фольгой ($R=0.5$ см)

d , см	F_{epi}			F_{th}	F_t	
	Формула 4.6	Формула 4.8	Формула 4.9	Формула 4.5	без учета рассеяния	с учетом рассеяния
0.005	0.751	0.876	0.754	0.958	0.955	0.961
0.015	0.549	0.640	0.553	0.900	0.900	0.913
0.02	0.494	0.528	0.498	0.877	0.876	0.892

Коэффициент, учитывающий разное ослабление квантов гамма-излучения с энергией E в материале образца и в материале стандарта рассчитывали по формуле [145], [146]:

$$\omega(E) = \frac{\mu_0(E)d_0\rho_0(1-e^{-\mu(E)\rho d})}{\mu(E)d\rho(1-e^{-\mu_0(E)\rho_0 d_0})}, \quad (4.20)$$

где $\mu_0(E)$ и $\mu(E)$ – массовый коэффициент ослабления излучения для материала стандартного и исследуемого образцов, $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; ρ_0 и ρ – плотность материала стандартного и исследуемого образцов, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; d_0 и d – толщина слоя стандартного и исследуемого образцов, см. Массовый коэффициент ослабления γ -излучения для смеси из i элементов μ_m определяли по формуле $\mu_m = \sum_i (P_i \mu_i)$, где P_i – массовая доля i -го элемента; $\mu_i = \frac{\tau}{\rho} = \frac{n\sigma}{\rho} = \frac{1}{V} \frac{mN_a \sigma}{A \rho} = \frac{N_a \sigma}{A}$ – массовый коэффициент ослабления i -го элемента; τ – линейный коэффициент ослабления (см^{-1}) i -го элемента; n – количество атомов i -го элемента; A – атомная масса i -го элемента; σ – эффективное сечение взаимодействия (см^2) i -го элемента; m – масса i -го элемента в смеси. Зависимость коэффициента ω от энергии γ -излучения представлена на рисунке 4.34. Из рисунка видно, что для фольги толщиной 0.015 см коэффициент $\omega = 1$ для всех $E_\gamma > 70$ кэВ.

Рисунок 4.34 – Зависимость ω от энергии излучения для кобальтовой фольги, $d 10^{-4}$ –0.015 см

4.5.2 Результаты и обсуждения

Метрологические характеристики методики определения примесей в техническом кобальте представлены в таблице 4.21. Содержание примесей, определенных в разных порошках металлического кобальта, приведено в таблице 4.22.

Таблица 4.21 – Метрологические характеристики методики

Элемент	Диапазон концентраций, мг/кг	Предел обнаружения, мг/кг	Элемент	Диапазон концентраций, мг/кг	Предел обнаружения, мг/кг
Na	50–550	1	Mn	1500–6000	1
Al	50–500	1	Ni	8000–60000	100
Cl	10–2000	10	Cu	500–15000	10
K	1000–10000	10	As	20–70	1
Ca	5000–12000	100	Mo	100–500	10
V	4–13	0.1	W	2000–11000	1
Cr	7000–30000	100			

Таблица 4.22 – Содержания примесей в порошках металлического кобальта

Элемент	Концентрация $\bar{C} \pm \frac{t_{P,n} \cdot S^*}{\sqrt{n}}$, мг/кг		
	1	2	3
Na	300 ± 30	500 ± 50	250 ± 30
Al	150 ± 20	58 ± 7	500 ± 50
Cl	900 ± 100	1100 ± 100	1000 ± 100
K	2000 ± 200	8000 ± 200	10000 ± 200
Ca	8000 ± 900	11000 ± 900	9000 ± 900
V	4 ± 0.5	7.4 ± 0.8	8 ± 0.8
Cr	11000 ± 1000	24000 ± 1000	15000 ± 1000
Mn	1500 ± 200	3400 ± 300	6000 ± 300
Ni	23000 ± 3000	54000 ± 5000	30000 ± 3000
Cu	1500 ± 200	3200 ± 300	6000 ± 500
As	57 ± 6	60 ± 6	50 ± 6
Mo	370 ± 40	110 ± 12	100 ± 12
W	2200 ± 300	2500 ± 300	11000 ± 1000

В таблице 4.22 приведены: доверительные интервалы для вероятности $P=0.975$ и $n=5$, S – абсолютное стандартное отклонение. В производимом промышленностью кобальте контролируется только пять элементов (Na, Ca, Mn, Fe, Ni), содержание которых может быть разным в зависимости от его технических характеристик [147]. Исследования качества готовых сплавов показали, что Cu, Al, Cl и некоторые другие примеси могут отрицательно влиять на их механические свойства. Поэтому при использовании кобальта в сплавах

необходима его предварительная очистка от контролируемых и неконтролируемых элементов, если его чистота не соответствует техническим требованиям.

Для проверки правильности разработанной методики ИНАА был проанализирован стандартный образец (рабочий стандарт) порошка металлического кобальта с известным содержанием контролируемых примесей. Как видно из таблицы 4.23, экспериментальные результаты $C_{эк}$ хорошо согласуются с концентрациями элементов из сертификата на стандартный образец C_c .

Таблица 4.23 – Результаты ИНАА стандартного образца ($n = 5$, $P = 0.95$)

Элемент	C_c , мг/кг	$C_{эк}$, мг/кг	Элемент	C_c , мг/кг	$C_{эк}$, мг/кг
Na	200–240	220 ± 30	Mn	1000–1300	1200 ± 200
Ca	500–520	480 ± 60	Ni	7000–8000	7000 ± 700

4.5.3 Выводы

Таким образом, была разработана методика ИНАА для определения 13 элементов с пределом обнаружения 0.1–100 мг/кг. Методика была использована для анализа кобальта, применяемого в производстве Co-содержащих сплавов на комбинате УзКТЖМ. Показано, что расчетные методы учета возмущения и эффекта самоэкранирования нейтронного потока материалом образца могут быть успешно использованы для образцов правильной формы. Фильтр из Pb-Cd-Cu-Al использовали для поглощения низкоэнергетического гамма-излучения ^{60m}Co и ^{61}Co .

Материалы опубликованы в статье:

Mukhamedshina N.M., Mirsagatova A.A., Zinov'ev V.G.. Determination of impurities in technical cobalt by instrumental neutron activation analysis // Czechoslovak Journal of Physics. 2003. Vol. 53. Suppl. A. P. A217–A223.

4.6 Определение стехиометрии монокристаллов селенида цинка и концентрации легирующих ионов теллура методом рентгенофлуоресцентного анализа

Световой выход и быстроедействие монокристаллов изовалентно легированного ZnSe(Te) зависят от их элементного состава, а также от содержания легирующих примесей и их распределения. Для определения стехиометрии ZnSe(Te) с учетом вклада вторичного возбуждения получено отношение интенсивностей $K\alpha$ линий Se и Zn. Для определения концентрации Te использовали зависимость интенсивности $K\alpha$ излучения Te от содержания Te. Кольцевой источник ^{109}Cd был использован для возбуждения $K\alpha$ -линий Zn и Se, а $K\alpha$

линию Te возбуждали тремя источниками ^{241}Am . Погрешность измерения (Sr) элементного состава ZnSe составила 0.01. При содержании Te в диапазоне 0.01–0.5 % погрешность измерения его содержания составила 0.06–0.09.

Характеристики сцинтилляционных приборов на основе монокристаллов ZnSe(Te) зависят от их стехиометрического состава, содержания и распределения легирующей примеси (Te). Контролируя стехиометрию и содержание легирующих примесей, можно увеличить световой выход и быстродействие кристалла. Для этих целей необходима аналитическая методика. В работе был разработан экспрессный рентгенофлуоресцентный анализ, обладающий высокой точностью, надежностью, простотой и доступностью.

4.6.1 Эксперимент

Экспериментальная установка состояла из измерительных головок (рисунки 4.35 и 4.36), где источник, образец и детектор были зафиксированы в жесткой геометрии.

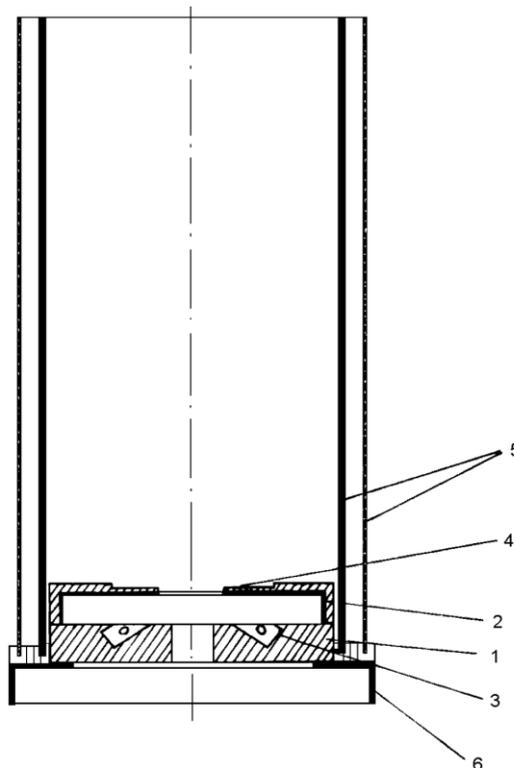


Рисунок. 4.35 – Измерительная головка

1 – свинцовый корпус; 2 – алюминиевая крышка; 3 – источники ^{241}Am ; 4 – гнездо для держателя образца; 5 – радиационная защита; 6 – Si(Li)-детектор

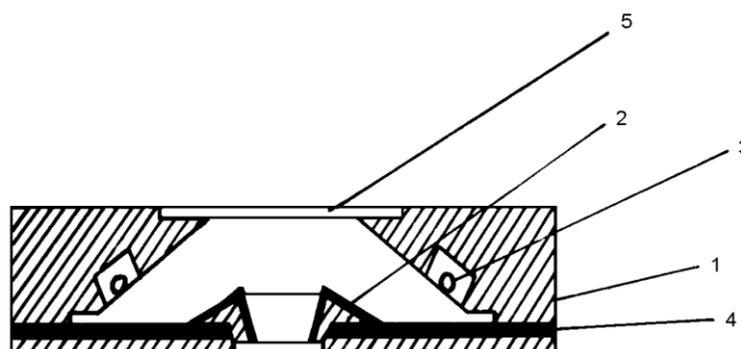


Рисунок 4.36 – Измерительная головка с двухступенчатым возбуждением
1 – свинцовый корпус; 2 – свинцовый коллиматор; 3 – источники ^{241}Am ; 4 – мишень из кадмия или кольцевой ^{109}Cd (в отсутствие ^{141}Am); 5 – гнездо для держателя образца

Кольцевой источник ^{109}Cd (активность $5.0 \cdot 10^8$ Бк) использовался для возбуждения К-линий Zn и Se (рисунок 4.37). К α линия Te была возбуждена тремя источниками ^{241}Am (активность каждого была $3.8 \cdot 10^9$ Бк), расположенными на окружности в вершинах равностороннего треугольника. Рентгеновское излучение измерялось Si(Li)-детектором с зарядочувствительным предусилителем и многоканальным анализатором.

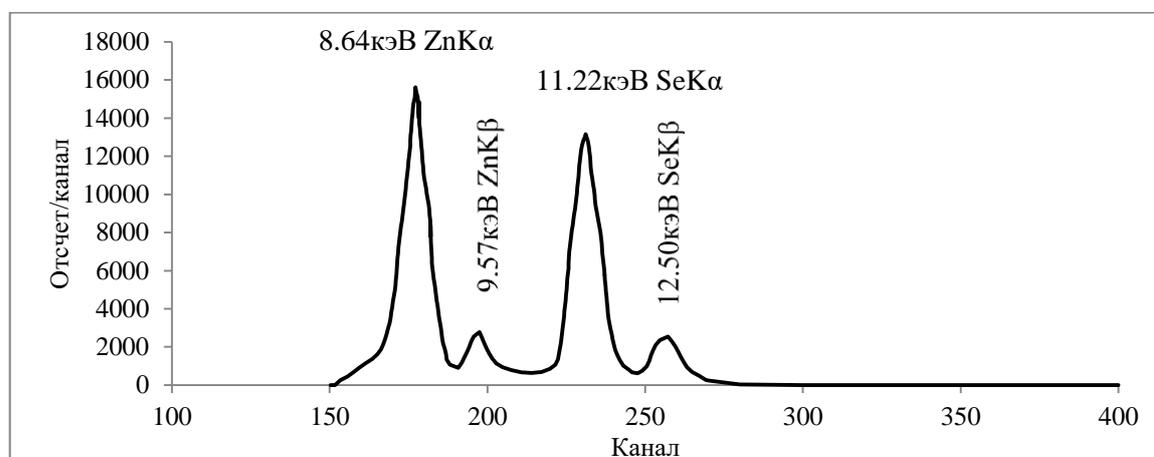


Рисунок 4.37 – Спектр ZnSe

Мы исследовали монокристаллы ZnSe(Te), легированные теллуром 0.5 % (AN, AT), 0.2 % (BN, BT) и 0.01 (CN, CT), синтезированные в восстанавливающей (AN) и окисляющей (BN, CN) атмосфере и обработанные в парах цинка (AT, BT, CT). Все образцы имели одинаковую форму – пластины размером $8 \times 8 \times 1$ мм³.

Отношение интенсивностей К α линий Se и Zn с учетом вклада вторичного дополнительного возбуждения К α линии Zn вторичным К α излучением Se для определения стехиометрии монокристалла ZnSe рассчитывали по формуле [148]:

$$\frac{I_{SeK\alpha}}{I_{ZnK\alpha}} = \frac{A_{Se} C_{Se}}{A_{Zn} C_{Zn}} \frac{(\mu_0 + \mu_{Se})_{ZnSe}^{-1}}{\left(\frac{1}{\mu_0 + \mu_{Zn}} + \frac{\tau'_{Zn} A_{Se} C_{Se}}{\tau_{Zn} (\mu_0 + \mu_{Se}) (\mu_{Zn} + \mu_{Se})} \right)_{ZnSe}}, \quad (4.21)$$

где
$$A_{Se} = \eta_{SeK} \frac{S_{Se,K}^{-1}}{S_{Se,K}} \tau_{Se}; \quad (4.22)$$

$$A_{Zn} = \eta_{ZnK} \frac{S_{Zn,K}^{-1}}{S_{Zn,K}} \tau_{Zn}; \quad (4.23)$$

где $\eta_{Se,K}$, $\eta_{Zn,K}$ – выход флуоресценции с К-оболочки Se и Zn; $S_{Se,K}$, $S_{Zn,K}$ – скачок края поглощения Se и Zn для К-оболочки; τ_{Se} , τ_{Zn} – массовые коэффициенты поглощения возбуждающего излучения источника для Se и Zn соответственно; τ'_{Zn} – массовый коэффициент поглощения Zn для K α линии Se; C_{Se} , C_{Zn} – концентрация Se и Zn; μ_0 – массовый коэффициент ослабления возбуждающего излучения источника кристаллом ZnSe; μ_{Se} , μ_{Zn} – массовые коэффициенты ослабления K α излучения Se и Zn кристаллом ZnSe. Вторая часть знаменателя в круглых скобках является вкладом во вторичное возбуждение K α излучения Zn вторичного K α излучения Se и была рассчитана с использованием табличных данных [149]. Отношение $I_{SeK\alpha}/I_{ZnK\alpha}$ было использовано для того, чтобы избежать ошибок, связанных с геометрией измерения, неоднородностью поверхности образца и интенсивностью первичного излучения.

Расчетные значения вклада вторичного возбуждения и отношения $I_{SeK\alpha}/I_{ZnK\alpha}$ для разных концентраций Zn и Se в ZnSe(Te) приведены в таблице 4.24. Зависимость отношения $I_{SeK\alpha}/I_{ZnK\alpha}$ от содержания Se была линейной и показана на рисунке 4.38.

Таблица 4.24 – Рассчитанные значения вторичного возбуждения и отношение $I_{SeK\alpha}/I_{ZnK\alpha}$ в зависимости от содержания Se и Zn

Se, %	Zn, %	Вклад вторичного возбуждения, %	$I_{SeK\alpha}/I_{ZnK\alpha}$
54.7	45.3	30.9	1.08
50.0	50.0	25.6	0.88
49.0	51.0	24.6	0.843
45.3	54.7	21.0	0.685

Функцию $I_{TeK\alpha} = K C_{Te}$ (рисунок 4.39) использовали для определения концентрации Te. Коэффициент K оценивали по набору образцов с известным содержанием Te.

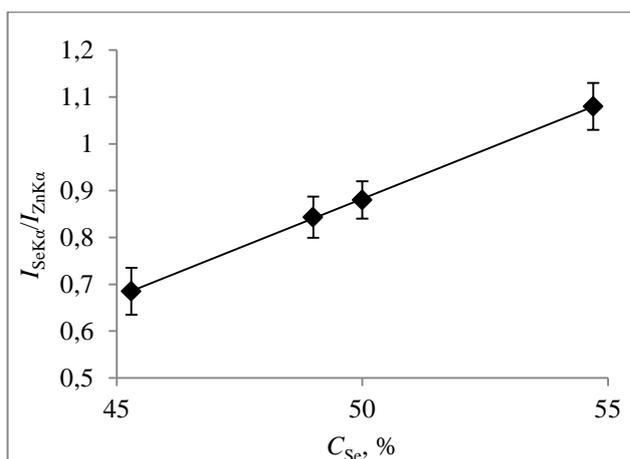


Рисунок. 4.38 – Отношение $I_{SeK\alpha}/I_{ZnK\alpha}$ в зависимости от концентрации Se

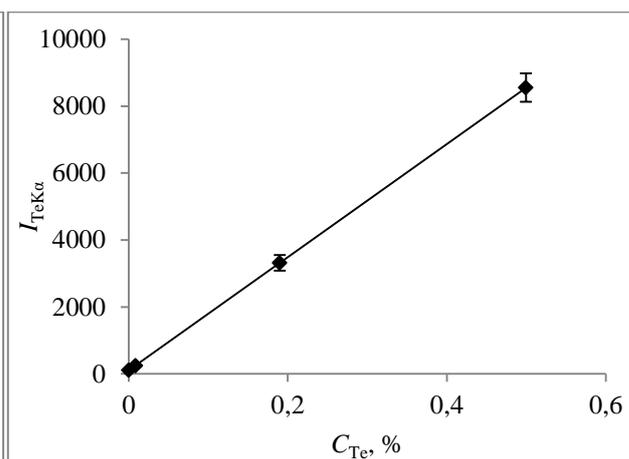


Рисунок. 4.39 – Зависимость интенсивности линии $TeK\alpha$ от концентрации Te

4.6.2 Результаты и обсуждение

Было установлено, что концентрации Zn и Se во всех исследованных монокристаллах варьируются в пределах 50,5–51,0 % и 49,0–49,5 % соответственно. Изовалентные легирующие ионы Te распределялись в объеме кристалла достаточно равномерно, когда концентрация Te составляла 0,01–0,2 %. Когда содержание Te составляло 0,5 %, ионы теллура распределялись в кристалле неравномерно, так что одна половина образца имела концентрацию Te в среднем 0,5 %, а другая только $\sim 0,25$ %. Погрешность измерения (S_r) элементного состава ZnSe(Te) составила 0,01. Погрешность измерения содержания Te составила 0,06–0,09 в диапазоне концентраций теллура 0,01–0,5%. Зависимость светового выхода катодолуминесценции (CL) от содержания Te в монокристаллах ZnSe(Te) показана на рисунке 4.40.

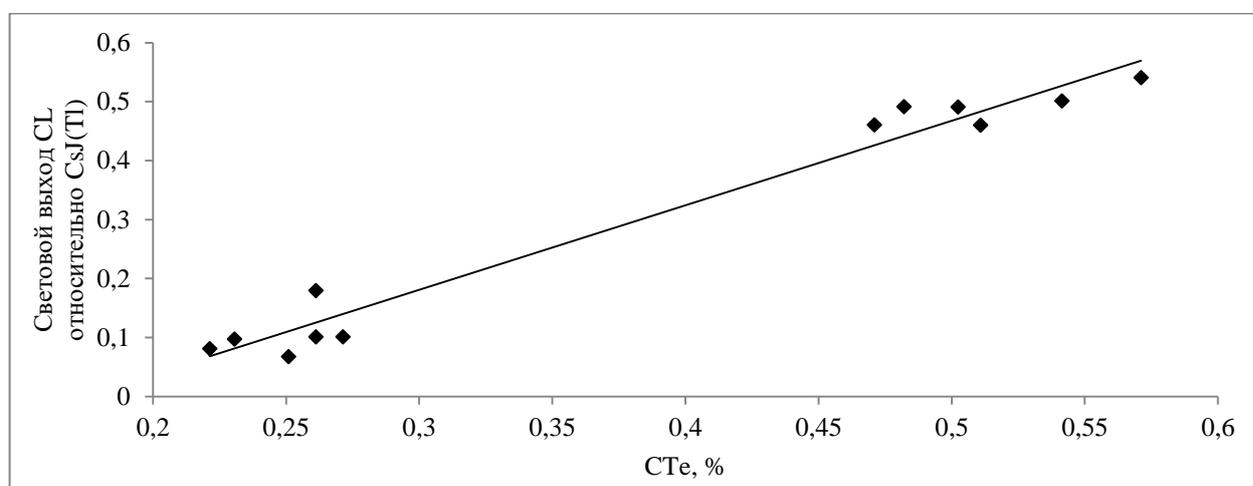


Рисунок 4.40 – Зависимость светового выхода CL от концентрации Te

Прямая корреляция между световым выходом CL и содержанием Te в кристаллах свидетельствует о том, что центры люминесценции связаны с теллуром [150].

Рентгеновский метод также использовался для изучения элементного состава радиолитических продуктов после облучения монокристаллов ZnSe(Te) γ -излучением (таблица 4.25). Радиолитические продукты механически удаляли с поверхности облученных образцов куском тонкого батиста, смоченного спиртом.

Таблица. 4.25 – Радиолитические продукты после гамма-облучения. $S_r = 0.03$

Образец	Суммарная доза $10^8 R$		Суммарная доза $10^9 R$	
	Количество, снимаемое с поверхности		Количество, снимаемое с поверхности	
	Zn, г(%)	Se, г(%)	Zn, г(%)	Se, г(%)
AN1	$5.9 \cdot 10^{-6}$ (58.4)	$4.2 \cdot 10^{-6}$ (41.6)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (56.5)	$7.7 \cdot 10^{-6}$ (43.5)
AN2	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (58.8)	$7.0 \cdot 10^{-6}$ (41.2)	$2.9 \cdot 10^{-6}$ (63.0)	$1.7 \cdot 10^{-6}$ (37.0)
AT1	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (59.1)	$8.3 \cdot 10^{-6}$ (40.9)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (72.7)	$4.5 \cdot 10^{-6}$ (27.3)
AT2	$6.6 \cdot 10^{-6}$ (58.4)	$4.7 \cdot 10^{-6}$ (41.6)	$5.2 \cdot 10^{-5}$ (60.5)	$3.4 \cdot 10^{-5}$ (39.5)
BN1	$4.4 \cdot 10^{-6}$ (45.4)	$5.3 \cdot 10^{-6}$ (54.6)	$8.8 \cdot 10^{-6}$ (56.8)	$6.7 \cdot 10^{-6}$ (43.2)
BT2	$5.5 \cdot 10^{-6}$ (45.4)	$6.6 \cdot 10^{-6}$ (54.6)	$8.8 \cdot 10^{-6}$ (62.4)	$5.3 \cdot 10^{-6}$ (37.6)
CN1	$1.9 \cdot 10^{-5}$ (52.8)	$1.7 \cdot 10^{-5}$ (47.2)	$1.9 \cdot 10^{-5}$ (68.1)	$8.9 \cdot 10^{-6}$ (31.9)
CT2	$1.7 \cdot 10^{-5}$ (58.6)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (41.4)	$2.3 \cdot 10^{-6}$ (48.9)	$2.4 \cdot 10^{-6}$ (51.1)

Все куски батиста, имеющие одинаковую форму (круг) и диаметр (15 мм), помещались для измерения один за другим между двумя натянутыми кусками майлара. Стандартные образцы готовили путем нанесения разных количеств раствора с известным содержанием Zn и Se на одинаковые куски батиста. Результаты измерений сведены в таблицу 4.25. Время одного измерения составило 10 минут. Погрешность измерения (S_r) составила 0.03.

4.6.3 Выводы

Разработана РФА методика изучения стехиометрии кристаллов ZnSe(Te) и распределения легирующих атомов Te. Предложен метод пробоподготовки радиолитических продуктов кристаллов ZnSe(Te) после γ -облучения для измерения $K\alpha$ излучения Zn и Se.

Материалы данной работы опубликованы в статье:

Mukhamedshina N.M., Mirsagatova A.A., Zinov'ev V.G. Determination of ZnSe(Te) stoichiometry and dopant content by X-ray analysis // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2005. Vol. 264. № 1. P. 97–100.

4.7 Выводы к Главе 4

В работе разработаны методики радиохимического и инструментального НАА и РФА анализов высокочистых материалов с сильно активизирующейся матрицей.

1. Изучено ионообменное поведение Hg, Te, Sb, J и Na, K, Cs, Rb, Ba, La+Ln, Cr, Mn, Co, Hf, As, Cu в системе АВ-17 – HCl. Измерены коэффициенты распределения Hg, Te, Sb и J в статических условиях в системе АВ-17 – HCl. Найдено, что коэффициент распределения Te сильно зависит от концентрации Te и HCl. Показано, что D_{Te} сильно падает с уменьшением концентрации HCl.

Измерены кривые элюирования Na, K, Cs, Rb, Ba, La+Ln, Cr, Mn, Co, Hf, As, Cu и профили распределения Hg, Te, Sb по длине хроматографической колонки в системе АВ-17 – 4 М HCl. Установлено, что в системе АВ-17 – 4 М HCl факторы очистки Na, K, Cs, Rb, Ba, La+Ln, Cr, Mn, Co, Hf, As, Cu от радионуклидов ртути, теллура и сурьмы превышают 10^9 . Установлено, что химические выходы Na, K, Cs, Rb, Ba, La+Ln, Cr, Mn, Co, Hf, As, Cu для системы АВ-17 – 4 М HCl составляют 90–95 % с $S_r = 0.15–0.25$.

На основе полученных данных разработана методика радиохимического определения содержания 22 элементов в образцах высокочистого полупроводникового соединения $Mn_xHg_{1-x}Te$ с пределами обнаружения $1 \times 10^{-6} – 6 \times 10^{-10}$ % масс.

Для увеличения числа определяемых элементов в образцах $Mn_xHg_{1-x}Te$ разработана методика нейтронно-активационного анализа на тепловых нейтронах (ТНАА) с облучением в тепловой колонне и методика НАА с облучением эпитепловыми нейтронами (ЭНАА) с облучением в кадмиевом стакане в экспериментальном канале реактора. Методика ТНАА позволила определить содержание In и Na в образцах $Mn_xHg_{1-x}Te$ с пределами обнаружения $1 \times 10^{-5} – 2 \times 10^{-6}$ % масс. Методика ЭНАА позволила определить содержание Ta, Ni, Fe, Th, Se, Sc, Cs, Cd, Yb с пределами обнаружения $9 \times 10^{-5} – 6 \times 10^{-6}$ % масс.

2. Сделана оценка вклада интенсивности γ -излучения ^{58}Co из реакции $^{59}Co(n,2n)^{58}Co$ в интенсивность γ -излучения ^{58}Co из реакции $^{58}Ni(n,p)^{58}Co$ при облучении образцов Co. Установлено что вклад реакции $^{59}Co(n,2n)^{58}Co$ не превышает 0.5–2 %. Сделана оценка вклада интенсивности γ -излучения ^{56}Mn из ядерной реакции $^{59}Co(n,\alpha)^{56}Mn$ в интенсивность ^{56}Mn из ядерной реакции $^{55}Mn(n,\gamma)^{56}Mn$, который оказался меньше 1 %.

Рассчитано возмущение нейтронного поля кобальтовой фольгой в форме диска диаметром 1 см и толщиной 0.005, 0.01 и 0.015 см. Установлено, что возмущение изотропного поля тепловых нейтронов на расстоянии 1 мм от кобальтовой фольги уменьшается от 0.3 до 0.1 % при изменении толщины фольги от 0.015 до 0.005 см. Рассчитаны коэффициенты самоэкранирования тепловых и эпитепловых нейтронов

кобальтовой фольгой. Рассчитана зависимость коэффициента, учитывающего разное ослабление аналитического γ -излучения в матрице образца и стандарта от энергии γ -излучения.

На основе полученных данных разработана методика ИНАА для определения 14 элементов с пределом обнаружения 0.1–100 мг/кг в образцах кобальта. Методика была использована для анализа кобальта, применяемого в производстве Со-содержащих сплавов на комбинате тугоплавких и жаропрочных металлов УзКТЖМ. Показано, что расчетные методы учета возмущения и эффекта самоэкранирования нейтронного потока материалом образца могут быть успешно использованы для образцов правильной формы.

3. Разработана спектрометрическая методика регистрации спектра гамма-излучения чистых образцов с удельной радиоактивностью $\sim 10^8 - 10^{10}$ Бк·г⁻¹ за счет поглощения мягкого гамма-излучения, рентгеновского излучения, тормозного излучения электронов из распада β -радиоактивных ядер образца поглощающими фильтрами.

Методика позволила определить концентрацию Na и W в образцах высокочистого ⁹⁸Mo с ПО $2 \cdot 10^{-5}$ и $4 \cdot 10^{-5}$ % соответственно. Эта методика позволила определить 15 элементов в образцах сцинтилляционных оптических керамик на основе Gd₂O₂S:Pr,Ce с пределами обнаружения $4.3 \cdot 10^{-4} - 1.3 \cdot 10^{-8}$ % масс. Установлено, что относительный световой выход сцинтилляционных керамик ($\lambda_{\max} = 513$ нм) уменьшается, когда увеличивается содержание Се в образце. Установлено, что максимальное значение относительного светового выхода ~ 40 % получается, когда содержание Се достигает $\sim 10^{-5}$ %. Показано, что легирование Gd₂O₂S:Pr,Ce тербием ($\sim 10^{-6}$ %) приводит к снижению послесвечения (0.045–0.055 % после 5 мс и 0.001 % после 500 мс).

4. Проведена оценка влияния продуктов деления ²³⁵U на результаты радиохимического нейтронно-активационного определения содержания примесей в чистом уране. При РНАА урана результаты измерения концентрации Y, Zr, Mo, Cs, La, Ce, Pr, Nd превышают истинную концентрацию в 2500–3000 раз и определение этих элементов с помощью РНАА невозможно. Разработана методика предварительного концентрирования определяемых элементов из раствора образца необлученного урана в азотной кислоте. Методика с предварительным концентрированием позволяет определить 26 элементов (в том числе из состава продуктов деления ²³⁵U) в образцах чистого урана с пределом обнаружения 10^{-5} – 10^{-9} % по массе.

5. Измерена зависимость отношения интенсивностей K α -излучения Se и Zn ($I_{SeK\alpha}/I_{ZnK\alpha}$) от концентрации Se, рассчитано вторичное возбуждение K α -линии Zn K α -излучением Se в рентгеновском спектре образца монокристаллического ZnSe(Te) при возбуждении рентгеновского спектра излучением от источника ¹⁰⁹Cd. Измерена зависимость

интенсивности $K\alpha$ -линии Te от содержания Te в рентгеновском спектре монокристалла ZnSe(Te).

Полученные данные позволили установить, что световой выход монокристаллов изовалентно легированного ZnSe(Te) зависит от количества Zn и Se, а также от содержания легирующей примеси теллура. Установлено что световой выход (относительно CsJ(Tl)) изменяется от 0.067 до 0.54 при изменении концентрации Te от 0.22 до 0.57 %.

Установлено, что концентрации Zn и Se во всех исследованных монокристаллах варьируются в пределах 50.5–51.0 % и 49.0–49.5 % соответственно. Установлено, что легирующие ионы Te распределялись в объеме кристалла достаточно равномерно, когда концентрация Te составляла 0.01–0.2 %. Когда концентрация Te составлял 0.5 %, ионы примеси распределялись по объему неравномерно, так что одна половина образцов имела концентрацию Te в среднем 0.5 %, а другая только ~0.25 %.

ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ВЕРОЯТНОСТИ РЕГИСТРАЦИИ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ЭЛЕКТРОННОГО АНТИНЕЙТРИНО В ЭКСПЕРИМЕНТАХ НА РЕАКТОРЕ

5.1 Испытания прототипа детектора электронного антинейтрино на реакторе ВВР-М ПИЯФ

Сейчас обсуждается вероятность существования реакторных нейтрино в двух состояниях, когда оно периодически переходит из состояния электронного антинейтрино в стерильное состояние и обратно. С одной стороны, этот эффект может привести к периодическим колебаниям плотности потока $\bar{\nu}_e$ на малом удалении от активной зоны реактора, а с другой стороны, к занижению плотности потока $\bar{\nu}_e$ на удалении от реактора.

Регистрация продуктов реакции $\bar{\nu}_e + p \rightarrow e^+ + n$ в реакторном зале осложняется высоким нейтронным фоном, фоновым γ -излучением реактора и нейтронным излучением от космических мюонов при их захвате протоном в ядре атома свинца $\mu^- + p \rightarrow n + \nu_\mu$. Фон реакторного зала был уменьшен в $\sim 10^5$ раз пассивной защитой из бетона и свинца. Коррелированный фон от нейтронов из реакции $\mu^- + p \rightarrow n + \nu_\mu$ уменьшали внутренним слоем полиэтилена с бором толщиной 16 см. Узлы детектора показаны на рисунке 5.1.

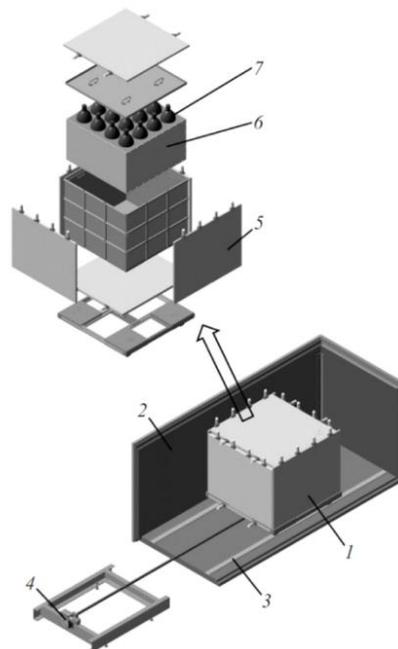


Рисунок 5.1 – Узлы детектора: 1 – детектор $\bar{\nu}_e$; 2 – пассивная защита, Pb 6 см и $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ 16 см; 3 – рельсы; 4 – двигатель; 5 – активная защита; 6 – сцинтиллятор BC525, 7 – ФЭУ

Детектор заполнен сцинтиллятором BC 525 в количестве 405 л. Концентрация гадолиния в сцинтилляторе 0.5 % масс. Продукты реакции $\bar{\nu}_e + p \rightarrow e^+ + n$ регистрировали шестнадцатью ФЭУ-49Б в виде парных сигналов: 511 кэВ от электрон-позитронной аннигиляции и задержанного сигнала ~ 8 МэВ в каскаде мгновенного гамма-излучения из реакции радиационного захвата термализованного нейтрона на ^{157}Gd . Параметры сцинтиллятора BC 525 и его спектр высвечивания приведены в таблице 5.1 и на рисунке 5.2.

Таблица 5.1 – Параметры сцинтиллятора BC 525

Параметры		Атомный состав		Технические данные	
Световой выход, % антрацена	55	Количество атомов Н на $1 \text{ см}^3 (\times 10^{22})$	6.00	Коэффициент преломления	1.49
λ , соответствующая максимальной интенсивности излучения, нм	425	Количество атомов С на $1 \text{ см}^3 (\times 10^{22})$	3.85	Температура вспышки, °С	81
Время затухания, короткая составляющая, нс	3.8	Отношение атомов Н:С	1.56	Концентрация Gd, % масс	0.5
Слой ослабления света, м	> 4.5	Количество электронов на $2 \text{ см}^3 (\times 10^{22})$	29.9		

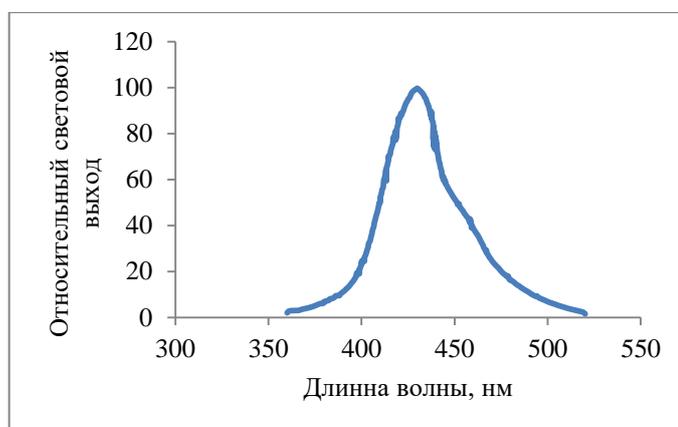


Рисунок 5.2 – Спектр излучения жидкого сцинтиллятора BC 525

Световой выход сцинтиллятора BC 525 составляет 10^4 фотонов на 1 МэВ. Детектор оснащен активной защитой от космических мюонов из 6 сцинтилляционных пластин $0.9 \times 0.9 \times 0.03$ м с установленными на них ФЭУ. Регистрируемые ФЭУ γ -кванты с $E_\gamma < 5$ МэВ связаны с нейтронами. Весь объем детектора был разделен на 16 секций. Эффективность регистрации средней секции с учетом захвата n на ядре Gd равна $\varepsilon_n = 0.493(5)$, а с учетом захвата на Gd и H $\varepsilon_n = 0.616(5)$. Боковые секции, из-за выхода e^+ и n за пределы детектора, через боковые поверхности, имеют эффективность регистрации на 30 % меньше. Смоделированные спектры e^+ и n даны на рисунке 5.3.

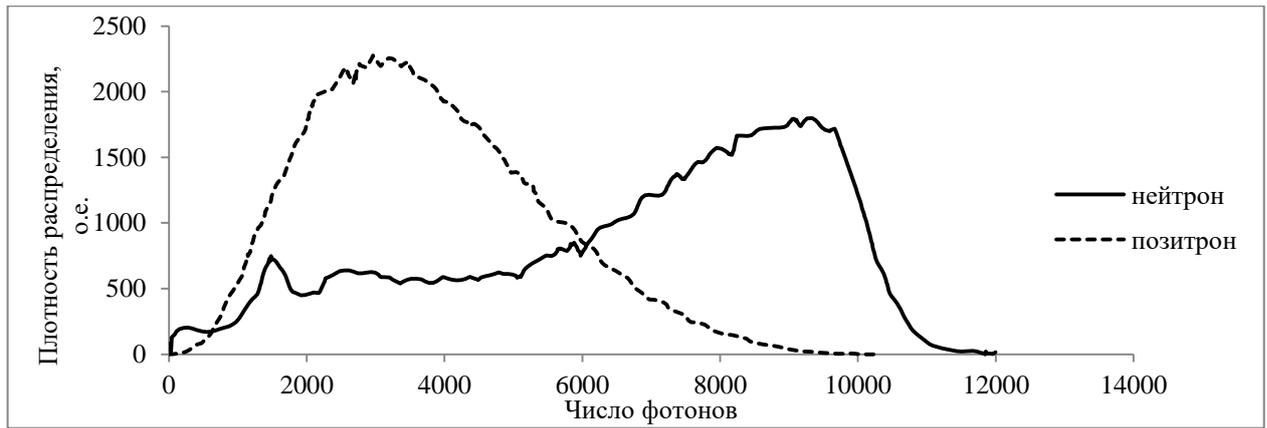


Рисунок. 5.3 – Смоделированные спектры e^+ и n . Верхний порог дискриминации сигнала e^+ ~ 2.2 МэВ; нижний порог дискриминации сигнала n ~ 5 МэВ

Спектры, зарегистрированные детектором в бетонной защите при заглушенном и работающем на мощности 17 МВт реакторе ВВР-М, даны на рисунке 5.4. Из рисунка видно сильное влияние работы реактора на форму спектров. Тестовые измерения были выполнены на реакторе ВВР-М (ПИЯФ, Гатчина) и на реакторе СМ-3 (НИИАР, Димитровград).

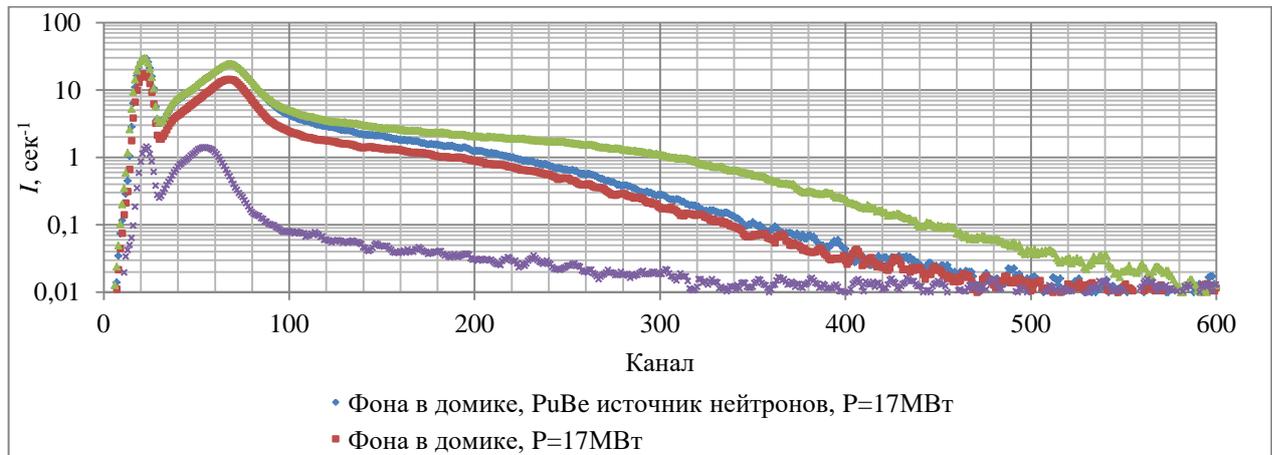


Рисунок 5.4 – Спектр, зарегистрированный детектором в главном зале реактора ВВР-М

5.2 Испытания модели детектора электронного антинейтрино на реакторе СМ-3

5.2.1 Пассивная защита

Многослойная пассивная защита: сталь 1 см, свинец 6 см, полиэтилен с бором 16 см. Размеры внутренней камеры пассивной защиты $2 \times 2 \times 8$ м. Внутренняя камера пассивной защиты обеспечивает перемещение детектора в пределах 6–12 м от центра активной зоны реактора СМ-3.

5.2.2 Калибровка детектора электронного антинейтрино

Детектор $\bar{\nu}_e$. Детектор состоял из 16 секций, заполненных 405 л сцинтиллятора BC525. Концентрация Gd в сцинтилляторе $0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

Оборудование. Закрытый радионуклидный эталонный источник фотонного излучения ОСГИ-Р на основе радионуклида ^{60}Co . Активность ^{60}Co в источнике на момент измерений $557 \pm 55 \text{ Бк}$. Источник нейтронного излучения типа NCf2.P01, с радионуклидом ^{252}Cf , радиоактивность которого на дату аттестации 14.01.2013 составляла $(9.0 \pm 0.9) \cdot 10^3 \text{ Бк}$ для $P = 0.95$. Потоки нейтронов с $E_n = 2.12 \text{ МэВ}$ на дату аттестации 14.01.2013 и на дату проведения измерений составляли 900 ± 90 и $648 \pm 65 (4\pi \cdot \text{сек})^{-1}$ соответственно.

Условия регистрации нейтронного и γ -излучения в детекторе. Бета-распад $^{60}\text{Co} \rightarrow ^{60}\text{Ni}$ сопровождается последовательными переходами между двумя возбужденными уровнями ^{60}Ni с энергиями 2505.8 и 1332.5 кэВ. Поскольку время распада уровней составляет 1.1 и 0.71 пс, оба кванта γ -излучения с энергиями 1173.2 и 1332.5 кэВ в сцинтилляторе BC525 регистрируются одновременно как один квант γ -излучения с энергией 2505.8 кэВ. Событие, связанное с радиационным захватом термализованного нейтрона на ядре ^{157}Gd , связывали с сигналом в BC525 от каскада квантов γ -излучения, общая энергия которого оценивалась по энергии отрыва нейтрона от составного ядра $^{158}\text{Gd} \text{ Sn} = 7937.33 \text{ кэВ}$. Эффективность регистрации детектором $\bar{\nu}_e$ по нейтронному и γ -излучению от источников ОСГИ-Р с радионуклидом ^{60}Co и NCf2.P01 с радионуклидом ^{252}Cf рассчитывали по разности двух спектров, зарегистрированных детектором в отсутствие и при наличии источника излучения (рисунок 5.5).

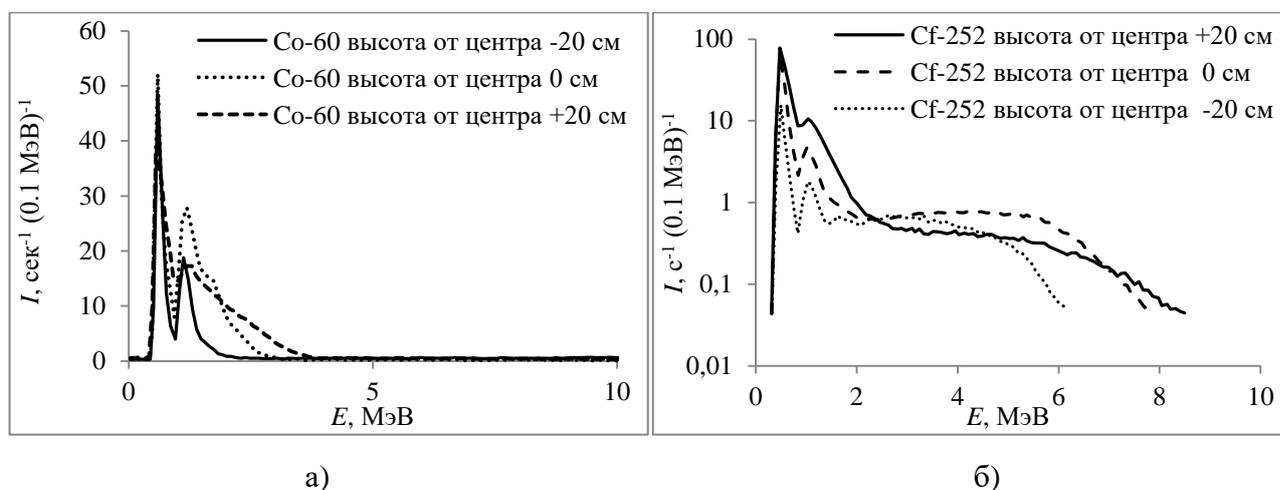


Рисунок 5.5 – Калибровочные спектры, зарегистрированные для разных геометрий источник–модель детектора $\bar{\nu}_e$. а) ^{60}Co , б) ^{252}Cf

Изменяя расстояние между дном и источником излучения, оценили распределение эффективности регистрации событий по всему объему детектора (рисунок 5.6). На рисунке 5.6 L – расстояние от дна детектора до источника излучения. Измерения показали, что при нижнем пороге дискриминации 0.5 МэВ эффективность регистрации по нейтронному и гамма-излучениям составила 50 %, а при пороге 3 МэВ – только 15 %.

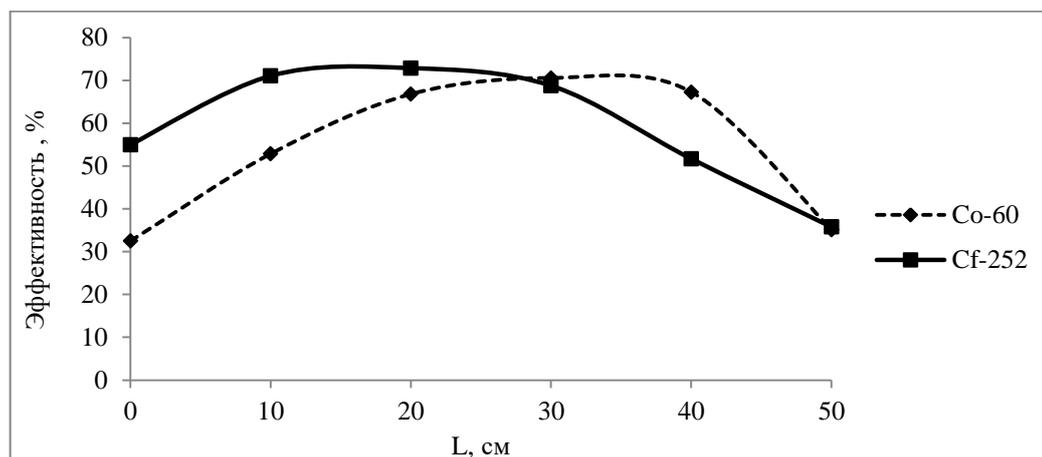


Рисунок 5.6 – Изменение эффективности регистрации модели детектора $\tilde{\nu}_e$ в объеме BC525

Эффективность регистрации нейтронов оценили по спектру совпадений, в котором стартом служило γ -излучение из радиоактивного распада ^{252}Cf , а стоповым сигналом служил каскад квантов γ -излучения из реакции $^{157}\text{Gd}(n,\gamma)^{158}\text{Gd}$. При калибровке детектора по эффективности были зарегистрированы энергетические спектры стартовых и стоповых сигналов (рисунок 5.7а), а также спектр совпадений (рисунок 5.7б).

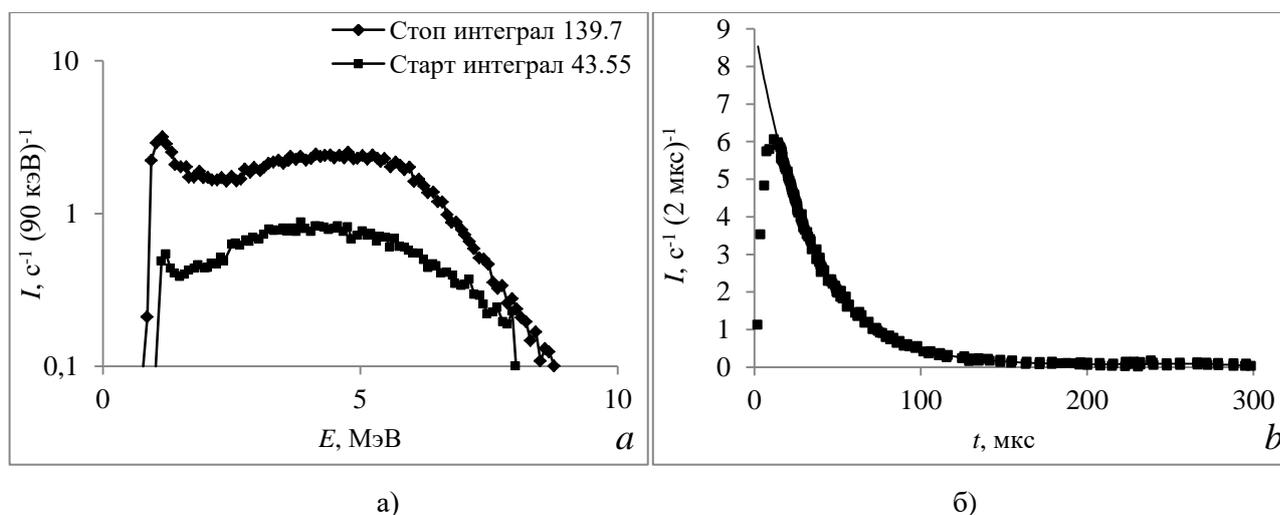


Рисунок 5.7 – Спектр антинейтринного детектора: а) спектры стартовых и стоповых сигналов от ^{252}Cf ; б) спектр время–амплитудного преобразования от захвата n в BC525

Установлено, что отношение числа событий в спектре стоповых сигналов к количеству событий в старт-канале за одинаковое время равно 2.75. При распаде ядра ^{252}Cf излучается 3.767(4) нейтрона. Следовательно, эффективность регистрации нейтрона в центре детектора равна 73 %. По спектру время–амплитудного преобразования от захвата нейтрона на ядре ^{157}Gd в BC525 (рисунок 5.7b) установлено, что при концентрации Gd 0.5 % время термализации быстрого нейтрона равно 6–7 мкс, а время жизни теплового нейтрона – 31.3 мкс.

5.2.3 Фон нейтронного и гамма-излучений в нейтринной лаборатории на реакторе СМ-3

Оценка влияния работы реактора СМ-3 на радиационные условия внутри многослойной пассивной защиты. Фон γ -излучения регистрировали сцинтилляционным детектором NaJ(Tl) 60 × 400 мм. Спектры γ -излучения, измеренные при заглушенном реакторе СМ-3, показали наличие космических мюонов и излучение ^{60}Co , ^{137}Cs от радиоактивного загрязнения пола. Дополнительный слой тяжелого бетона толщиной 10 см, установка заглушки на выходе нейтроновода с поглотителем нейтронов из борированной резины уменьшили фон радиоактивных загрязнений в 5–6 раз. При мощности реактора 100 МВт интенсивность фона, регистрируемого детектором, увеличивается в 22 раза из-за мгновенного γ -излучения из (n, γ) реакции нейтронов на конструкционных материалах реактора (Fe, Ni, Cr).

Для определения параметров пассивной защиты по нейтронному и гамма-излучению использовали два детектора – сцинтилляционный детектор NaJ(Tl) (60 × 400 мм) и детектор нейтронов (счетчик ^3He). Фон регистрировался в помещении лаборатории на разных расстояниях от центра активной зоны реактора. Установлено что при регистрации спектра детектором NaJ(Tl) в защите из Pb толщиной 5 см интенсивность фона в диапазоне от 1–8 МэВ падал в 4.5 раза. В тех же условиях ^3He счетчик показывал увеличение нейтронного фона в 2 раза из-за рождения нейтронов космическими мюонами на свинце защиты $\mu^- + p \rightarrow n + \nu_\mu$.

Эффективность работы пассивной защиты оценивали по спектрам γ -излучения зарегистрированным детектором NaJ(Tl) внутри защиты и на ее крышке. На крышке защиты при удалении от стенки реактора с 1 до 7 м интенсивность интегрального счета в спектре γ -излучения в диапазоне 1–8 МэВ уменьшалась от 36 до 7 имп·сек⁻¹. Измерения внутри пассивной защиты показали, что интенсивность счета равна 1 имп·сек⁻¹ и почти не меняется по внутреннему объему защиты на расстояниях от 6.3 до 10.5 м от центра активной зоны реактора (рисунок 5.8). Уровень фона внутри защиты оставался без изменения при остановленном и работающем реакторе СМ-3.

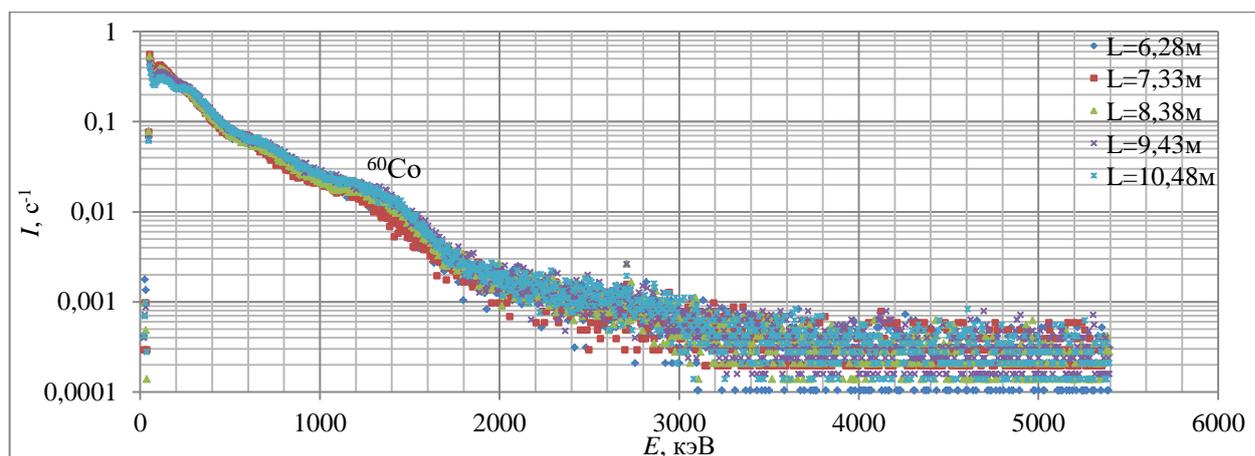


Рисунок 5.8 – Спектры, зарегистрированные детектором NaJ(Tl) на разных расстояниях L от активной зоны реактора СМ-3. Защита Pb 5 см. Мощность реактора 90 МВт

Методика измерения плотности потока тепловых и быстрых нейтронов

Оборудование. Тепловые нейтроны регистрировали ^3He счетчиком длиной 100 см и диаметром 3 см. Быстрые нейтроны регистрировали ^3He с фильтром для захвата тепловых нейтронов и термализатора быстрых нейтронов. Фильтром для захвата тепловых нейтронов служил 3-сантиметровый слой резины с бором (концентрация бора 50 % масс). Термализатором быстрых нейтронов служил 10-сантиметровый слой полиэтилена. Слой резины с бором ослабляли поток тепловых нейтронов в $4 \cdot 10^2$ раз. Чувствительность ^3He по быстрым и тепловым нейтронам $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ имп·см²·нейтр⁻¹. Детектор быстрых нейтронов МКС-АТ6102. Чувствительность спектрометра по быстрым нейтронам от PuBe источника нейтронов 0.28 имп·см²·нейтр⁻¹. Плутоний бериллиевый источник быстрых нейтронов с радионуклидом плутоний-238 ИБН-8-5. Активность радионуклида плутоний-238 $2.4 \cdot 10^{11}$ Бк. Поток быстрых нейтронов от источника $0.95 \cdot 10^7$ (4π·с)⁻¹.

Калибровка ^3He счетчика. ^3He счетчики для регистрации тепловых и быстрых нейтронов и спектрометр МКС-АТ6102 разместили на расстоянии 4 м от источника быстрых нейтронов ИБН-8-5. Регистрировали показания спектрометра в режиме измерения быстрых нейтронов F_{fast} (см⁻²·с⁻¹) и ^3He счетчика быстрых нейтронов N_{fast} (с⁻¹). Затем источник быстрых нейтронов ИБН-8-5 помещали в водный замедлитель и регистрировали показания спектрометра в режиме измерения тепловых нейтронов F_{th} (см⁻²·с⁻¹) и показания ^3He счетчика тепловых нейтронов N_{th} (с⁻¹). Таким образом, формула для пересчета скорости счета ^3He счетчика тепловых нейтронов (с⁻¹) в плотность потока (см⁻²·с⁻¹) тепловых нейтронов: $F_{th} = 0.013N_{th}$. Формула для пересчета скорости счета ^3He счетчика быстрых нейтронов (с⁻¹) в плотность потока (см⁻²·с⁻¹) быстрых нейтронов: $F_{fast} = 0.033N_{fast}$.

Измерения потоков тепловых и быстрых нейтронов. ^3He счетчиками быстрых и тепловых нейтронов измеряли потоки на крышке и внутри пассивной защиты (таблица 5.2). На крышке защиты на расстоянии 5 м от активной зоны реактора плотность потока нейтронов не зависела от мощности реактора. Фон быстрых нейтронов внутри защиты обусловлен взаимодействием космических мюонов со свинцом защиты.

Таблица 5.2 – Нейтронный фон на крышке и внутри пассивной защиты на расстоянии 5 м от активной зоны реактора, мощность реактора 90 МВт

F_{th} , нейт·с ⁻¹ см ⁻²	F_{fas} , нейт·с ⁻¹ см ⁻²	Место измерения
$(0.34 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$	$(5.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	В защите
$(17.7 \pm 1.2) \cdot 10^{-5}$	$(69 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	На крышке
Коэффициент ослабления $K_{th} = 53$	Коэффициент ослабления $K_{fast} = 12$	

Измерение плотности потока быстрых реакторных нейтронов в пассивной защите. ^3He счетчик быстрых нейтронов установлен внутри пассивной защиты на расстоянии 6.3 м от активной зоны реактора. Измерения спектра быстрых нейтронов выполнены при работающем и заглушенном реакторе. Время регистрации спектра 240 часов. Установлено, что при мощности реактора СМ-3 100 МВт: $F_{fast}(100 \text{ МВт}) = (5.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$, а при мощности реактора 0 МВт: $F_{fast}(0 \text{ МВт}) = (5.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$. Результаты совпали в пределах погрешности измерений 4 %. Измерения повторили, изменяя расстояние центр активной зоны реактора – ^3He счетчик быстрых нейтронов (рисунок 5.9).

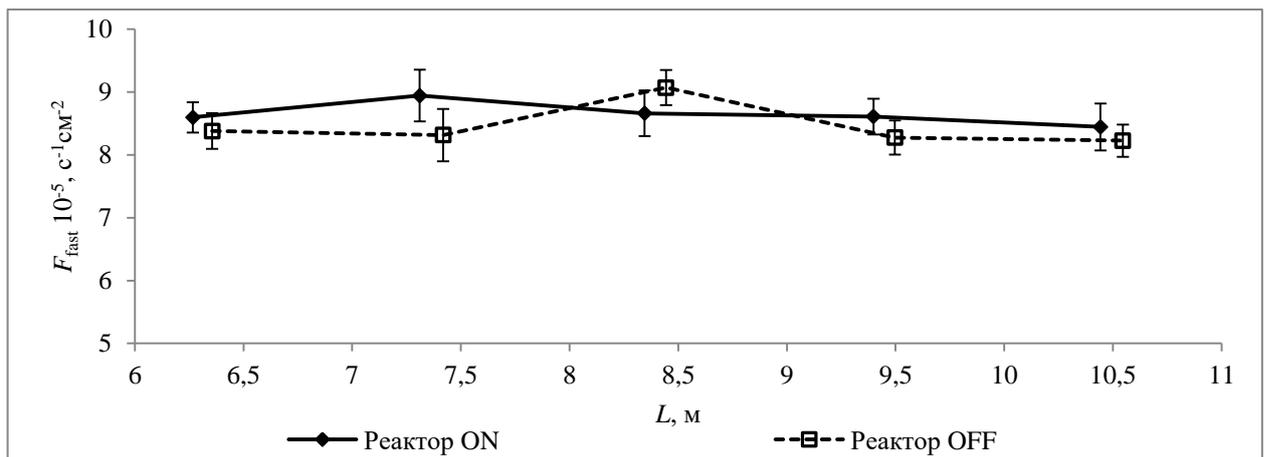


Рисунок 5.9 – Изменение F_{fast} внутри защиты при удалении от центра активной зоны реактора

Измерение фона внутри пассивной защиты детектором $\tilde{\nu}_e$. Детектором $\tilde{\nu}_e$ зарегистрированы спектры на разных расстояниях от центра активной зоны реактора СМ-3 (рисунок 5.10).

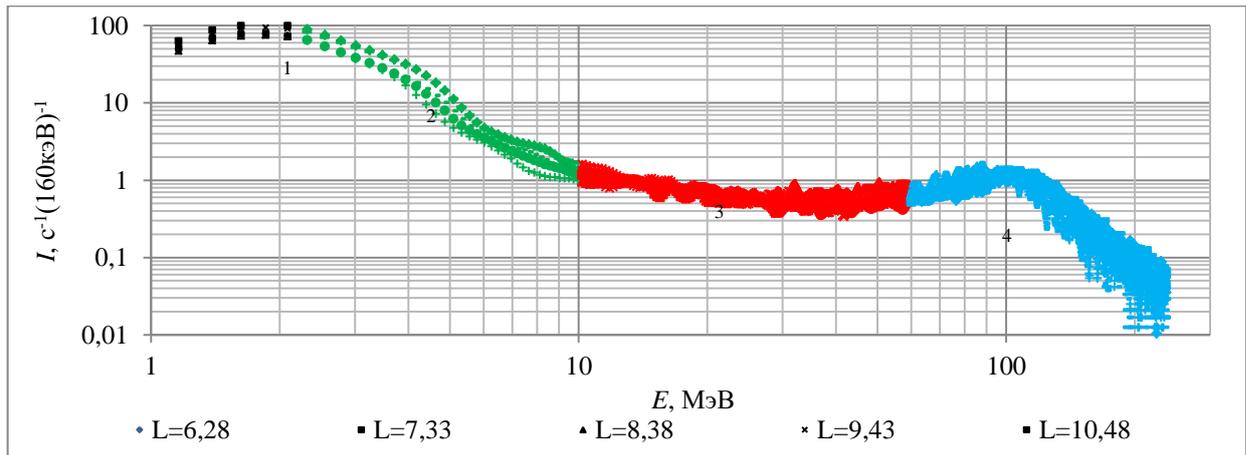


Рисунок 5.10 – Фон, измеренный детектором $\tilde{\nu}_e$ на разном удалении от центра реактора. 1 – радиационное загрязнение; 2 – реакторные и космические нейтроны; 3 – космические e^- , e^+ , γ -излучение; 4 – мюоны

Рисунок 5.10 демонстрирует почти полное совпадение спектров на разных расстояниях детектора $\tilde{\nu}_e$ от центра реактора внутри пассивной защиты. Рисунок 5.11 показывает изменение интегрального счета во всех четырех областях спектра на разном удалении детектора $\tilde{\nu}_e$ от центра реактора внутри пассивной защиты. Радиационный фон максимален на отметке 6.3 м от центра реактора и связан с активацией заглушенного нейтронного канала. Изменения интегрального счета в области спектра реакторных и космических нейтронов, мягкой компоненты космического излучения и мюонного фона не превышает 10 %, что, скорее всего, определяется архитектурой здания.

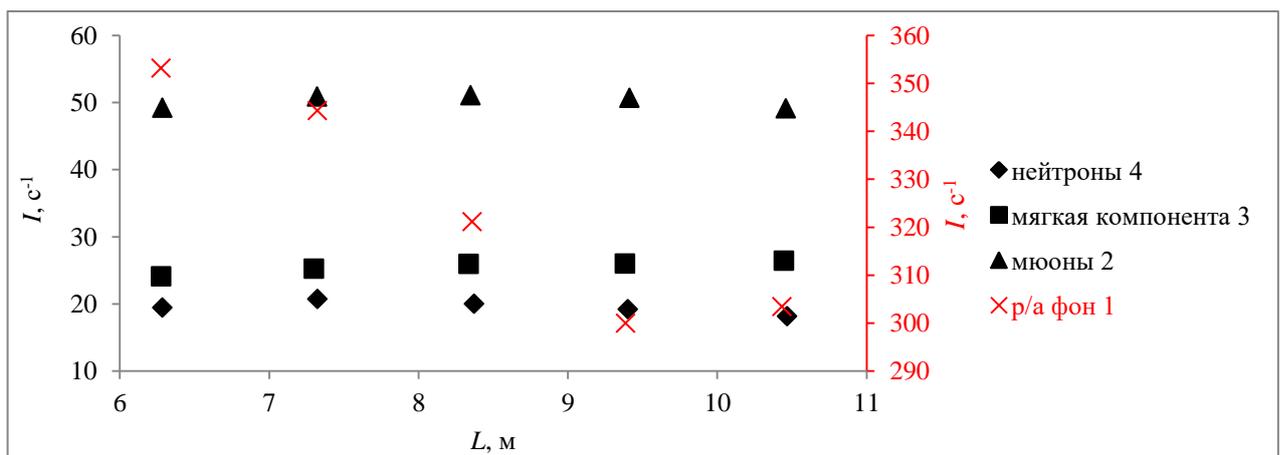


Рисунок 5.11 – Зависимость скорости счета детектора от расстояния до центра активной зоны реактора СМ-3 в разных диапазонах энергетического спектра



Рисунок 5.12 – Корреляция между атмосферным давлением и интегральным счетом детектора $\tilde{\nu}_e$ в области мюонной и мягкой компоненты космического излучения. Измерения выполнены с 23.01.2014 по 15.04.2014

Рисунок 5.12 демонстрирует влияние атмосферного давления на интегральный счет детектора $\tilde{\nu}_e$ в области мюонной и мягкой компоненты космического излучения. Рисунок 5.13 демонстрирует, что при росте температуры атмосферы с $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ в январе до $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в апреле интенсивность мягкой компоненты космического излучения растет, а жесткой – уменьшается. Таким образом установлено, что космический фон внутри пассивной защиты зависит от архитектурных особенностей здания и от изменения температуры и атмосферного давления. Для решения этих проблем в результаты измерений можно вводить поправки на космическое излучение и постоянно перемещать детектор по внутреннему объему пассивной защиты с периодом 4 часа.

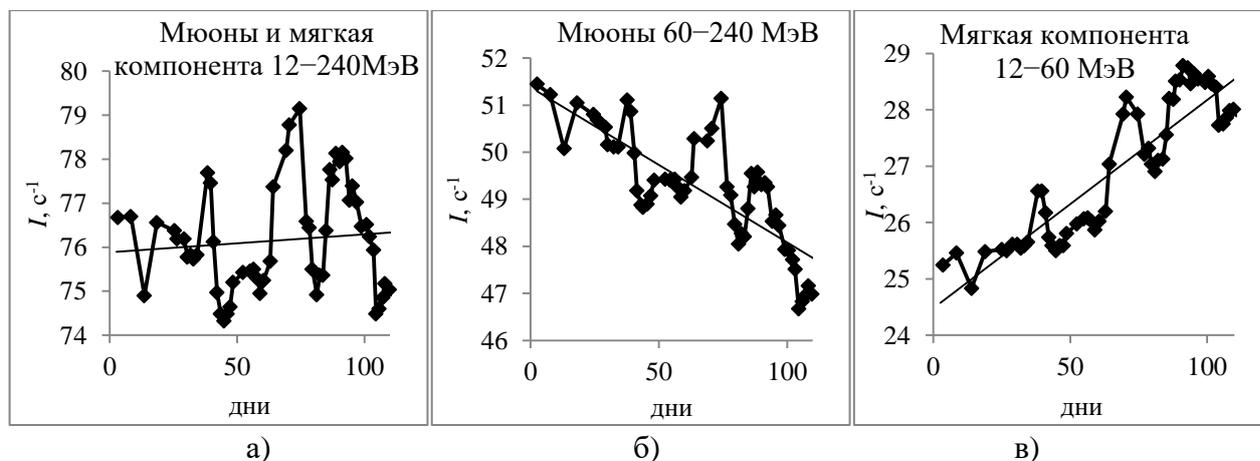


Рисунок. 5.13 – Влияние барометрического давления и температуры на суммарный счет детектора по мюонной и мягкой космической компоненте (а), по мюонной компоненте (б), по мягкой космической компоненте (в). Измерения с 23.01.2014 по 15.04.2014

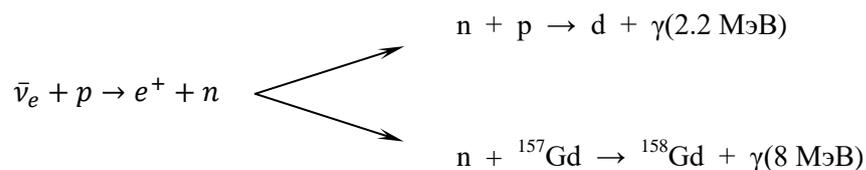
5.2.4 Выводы

1. Собрана пассивная защита для перемещения детектора $\tilde{\nu}_e$ на расстояние 6–12 м от активной зоны реактора СМ-3. Внутри защиты $F_{fast} = (8.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$ и не зависит от работы реактора.

2. Установлено влияние космического фона на измерения детектора $\tilde{\nu}_e$. Космический фон зависит от архитектуры здания, изменения атмосферного давления и температуры. Для решения этих проблем необходимо вводить поправки на космическое излучение и проводить измерения в режиме постоянного перемещения детектора по объему пассивной защиты.

5.3 Исследование естественной радиоактивности и элементного состава больших образцов конструкционных материалов установки для регистрации электронного антинейтрино

Почти все нейтроноизбыточные ядра, возникающие в процессе деления урана в ядерном реакторе, распадаются по β -распаду, который сопровождается испусканием электронного антинейтрино $\tilde{\nu}_e$. По потоку антинейтрино можно определить количество ядер, испытывающих процесс деления в реакторе, что тем самым позволяет контролировать активную зону реактора в процессе его работы. В зависимости от аромата (типа) нейтрино существуют несколько реакций для его регистрации с помощью жидкого сцинтилляционного детектора. Наиболее важной для регистрации электронного антинейтрино является реакция обратного бета-распада.



Гамма-излучение от реакции радиационного захвата медленного нейтрона на ядре ${}^{157}\text{Gd}$ является аналитическим сигналом для регистрации нейтрино, после того как быстрый нейтрон будет термализован в объеме сцинтиллятора нейтринного детектора. Ядро ${}^{158}\text{Gd}$ испускает каскад квантов гамма-излучения общей энергией $\sim 8 \text{ МэВ}$ ($S_n = 7937.33 \text{ кэВ}$). Реакция обратного бета-распада имеет энергетический порог 1.8 МэВ. Реакция обеспечивает совпадение сигналов с задержкой. Позитрон дает мгновенный сигнал, а нейтрон захватывается после $\sim 100 \text{ мкс}$ на свободном протоне (ядро атома водорода) или на ядре ${}^{157}\text{Gd}$ [151]. При мощности реактора 17 МВт, на расстоянии 5 м от центра активной зоны реактора, детектор объемом 0.5 м^3 может зарегистрировать только ~ 300 событий в сутки. В связи с

этим активная и пассивная защиты нейтринного детектора должны обеспечить очень низкий уровень скорости фонового счета в детекторе.

Реакция (μ, n) захвата космических мюонов на ядрах тяжелых элементов является источником излучения естественного радиационного фона (быстрых нейтронов). Свинец является одним из этих элементов, который обычно используется для изготовления пассивной защиты детектора. Фактический порог регистрации детектора определяется наличием радиоактивных веществ внутри тела детектора. Так, ^{14}C может входить в естественный состав органического сцинтиллятора, так что детектирование нейтрино при энергиях ниже верхнего края β -спектра ^{14}C с энергией 156 кэВ не представляется возможным.

Цепочки естественного распада урана и тория являются интенсивными радиоактивными источниками альфа- и бета-излучения. В то же время ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U и ^{232}Th распадаются по каналу спонтанного деления, хотя скорость процесса спонтанного деления гораздо меньше, чем скорость альфа-распада этих изотопов. Одновременно с этим элементы, входящие в состав цепочек деления U и Th, могут создать сигналы в детекторе, возникающие в процессе естественного α - или β -распада и коррелирующие с быстрыми нейтронами, возникающими в реакции спонтанного деления. Например, в радиоактивной цепочке распада ^{232}Th только ядра ^{232}Th излучают нейтроны в процессе спонтанного деления. Вероятность спонтанного деления на один распад ^{232}Th равна $SF = 1.1 \cdot 10^{-9} \%$. Все элементы из цепочки распада ^{232}Th , стоящие ниже ^{228}Th , находятся в равновесном состоянии с ^{228}Th .

Распространенность ^{228}Th в естественной смеси изотопов тория составляет $1.37 \cdot 10^{-8} \%$. Если предположить, что ^{232}Th , ^{228}Ra , ^{228}Ac и ^{228}Th находятся в равновесии, то по измеренной активности ^{228}Ac , ^{212}Pb и ^{208}Tl можно измерить радиоактивность ^{228}Th и оценить количество нейтронов, появляющихся при спонтанном делении ^{232}Th . Таким образом, нейтринный детектор, пассивная и активная защиты должны быть изготовлены из материалов, в которых естественная радиоактивность имеет ультранизкое фоновое значение. Характеристики ядер ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th и их дочерних нуклидов даны в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Характеристики ядер из цепочек ^{238}U и ^{232}Th , подверженных естественному радиоактивному распаду и спонтанному делению

Цепь распада	Изотоп	$T_{1/2}$	$T_{1/2(SF)}$	SF (%)	n_{Abn}	Тип распада	BF (%)	Источник
^{238}U	^{238}U	$4.468(5) \cdot 10^9$ Г	$8.20(6) \cdot 10^{15}$ Г	$5.45(4) \cdot 10^{-5}$	1.98(3)	α	100	[152], [153], [154]
	^{234}Th	24.10(3) д				β^-	100	[155], [156]
	^{234m}Pa	1.159(11) мин		$<1 \cdot 10^{-9}$		β^- IT	99.85(1) 0.15(1)	[155], [123]
	^{234}Pa	6.70(5) ч		$<3 \cdot 10^{-10}$		β^-	100	[155], [123]
	^{234}U	$2.455(6) \cdot 10^5$ Г	$1.5(0.2) \cdot 10^{16}$ Г	$1.6(2) \cdot 10^{-9}$	1.63(15)	α	100	[157], [158], [159]
^{232}Th	^{230}Th	$7.54(3) \cdot 10^4$ Г		$<4 \cdot 10^{-12}$	1.24	α	100	[160]
	^{232}Th	$1.402(1) \cdot 10^{10}$ Г	$1.22 \cdot 10^{21}$ Г	$1.1 \cdot 10^{-9}$	2.13(20)	α	100	[160]
	^{228}Ac	6.15(3) ч				β^- α	100 $5.5(22) \cdot 10^{-6}$	[161]
	^{212}Pb	10.64(1) ч				β^-	100	[162]
	^{208}Tl	3.053(4) мин		–		β^-	100	[160]

Примечание: $T_{1/2}$ – период полураспада; $T_{1/2(SF)}$ – период полураспада для процесса спонтанного деления; SF – выход спонтанного деления на один распад (%); n_{Abn} – количество нейтронов на одно спонтанное деление; BF – коэффициент ветвления (%).

^{235}U и его дочернее ядро ^{231}Th являются важными естественными радиоактивными изотопами. Они были использованы для определения концентрации урана в анализируемых образцах. ^{235}U распадается с вероятностью 100 % с испусканием α -частицы и переходит на возбужденные уровни ^{231}Th . Рекомендуемые ядерные данные по ^{235}U и ^{231}Th перечислены в таблице 5.4. Рекомендуемые ядерные данные по распаду этих ядер взяты с сайта LNHB (<http://www.nucleide.org/NucData.htm>).

Таблица 5.4 – Ядерные данные ^{235}U и ^{231}Th [160], [163], [164], [165]

Цепь распада	Изотоп	$T_{1/2}$	$T_{1/2(\text{SF})}$	SF (%)	n_{Abn}	Тип распада	BF , %
^{235}U	^{235}U	$7.04(1) \cdot 10^8$ Г	$1.0(3) \cdot 10^{19}$ а	$7.0(2) \cdot 10^{-9}$	1.86	α	100
	^{231}Th	25.52(1) ч		-		β^-	100

Масса и концентрация урана, а также абсолютная скорость распада ^{235}U были измерены в анализируемых образцах (алюминий, титан, свинец, стекло) с помощью спектрометрической методики. Для этих целей использовалось гамма-излучение ^{235}U с энергией $E_\gamma = 185.7$ кэВ. Таким же образом концентрация урана и абсолютная скорость распада ^{238}U были измерены по пикам полного поглощения $^{234\text{m}}\text{Pa}$ с энергиями 766.6 кэВ и 1001 кэВ, поскольку $^{234\text{m}}\text{Pa}$ является дочерним ядром в равновесной цепочке распада ^{238}U . Фактически ^{234}Th распадается в метастабильное состояние $^{234\text{m}}\text{Pa}$. $^{234\text{m}}\text{Pa}$ с периодом полураспада $T_{1/2} = 1.159$ мин и вероятностью 0.15 % переходит в основное состояние ^{234}Pa и с вероятностью 99.85 % по β -распаду – в ^{234}U . Первые два дочерних ядра радиоактивной цепочки распада ^{238}U (^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$) являются очень короткоживущими по сравнению с ^{238}U , так что радиоактивное равновесие достигается очень быстро (около трех месяцев) в образцах природного изотопного состава, которые не были подвергнуты специальному изотопному разделению. Абсолютная скорость распада ^{238}U , ^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ^{231}Th и концентрация урана были определены в анализируемых образцах по линиям гамма-излучения, перечисленным в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Гамма-излучение элементов из равновесных цепочек распада ^{238}U и ^{235}U

Цепь распада	Изотоп	E_γ (кэВ)	Выход γ -квантов на распад (%)
^{238}U	^{234}Th	63.29(2)	4.4(9)
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	766.36(2)	0.207(30)
	^{234}Pa	1001.03(3)	0.59(8)
^{235}U	^{234}U	53.20(2)	0.123(2)
	^{235}U	185.715(5)	57.2(8)
	^{231}Th	84.214(3)	6.71(10)

На рисунках 5.14 и 5.15 представлены равновесные цепочки распада ^{238}U и ^{235}U . Каналы распада с вероятностью меньше 0.01 % на рисунках не указаны.

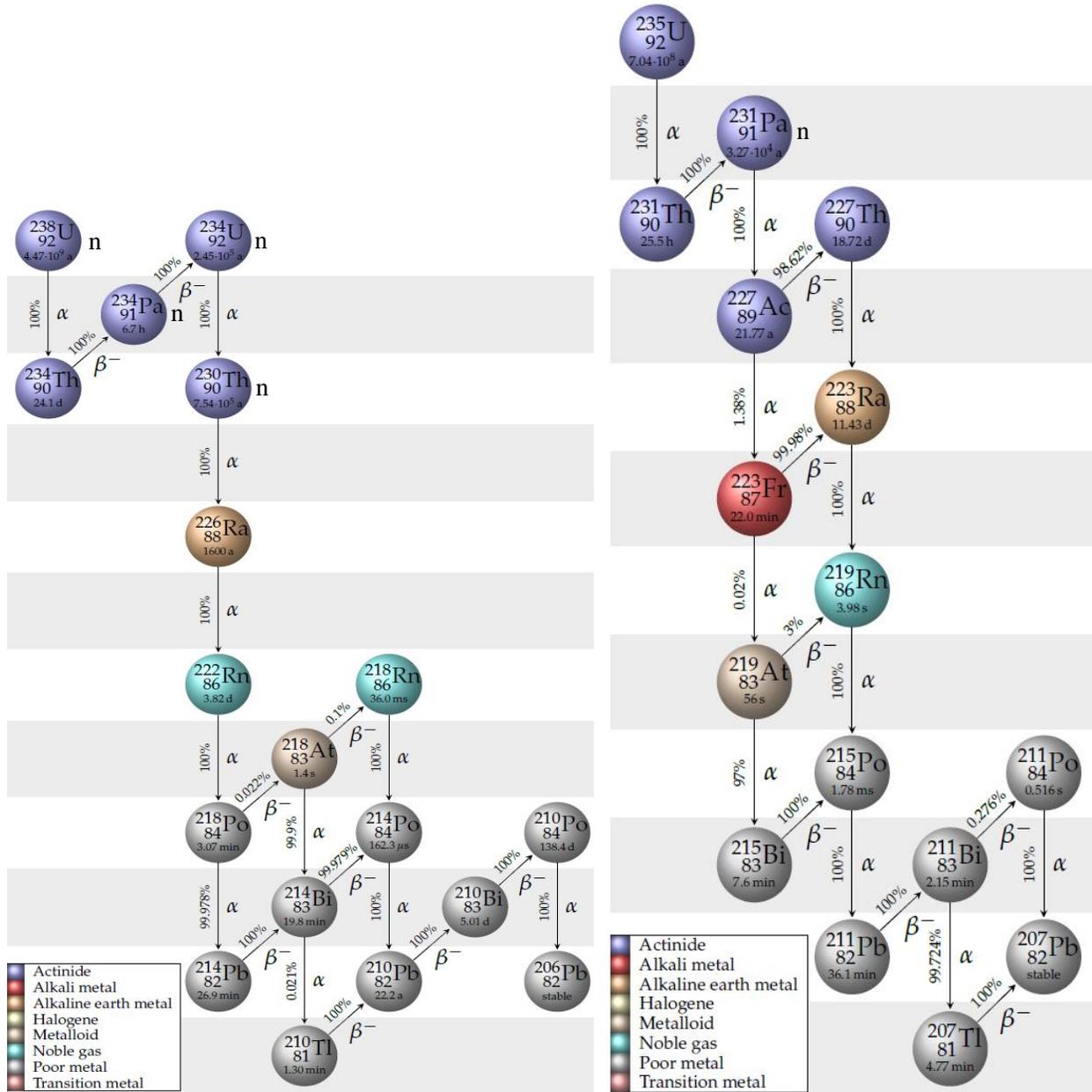
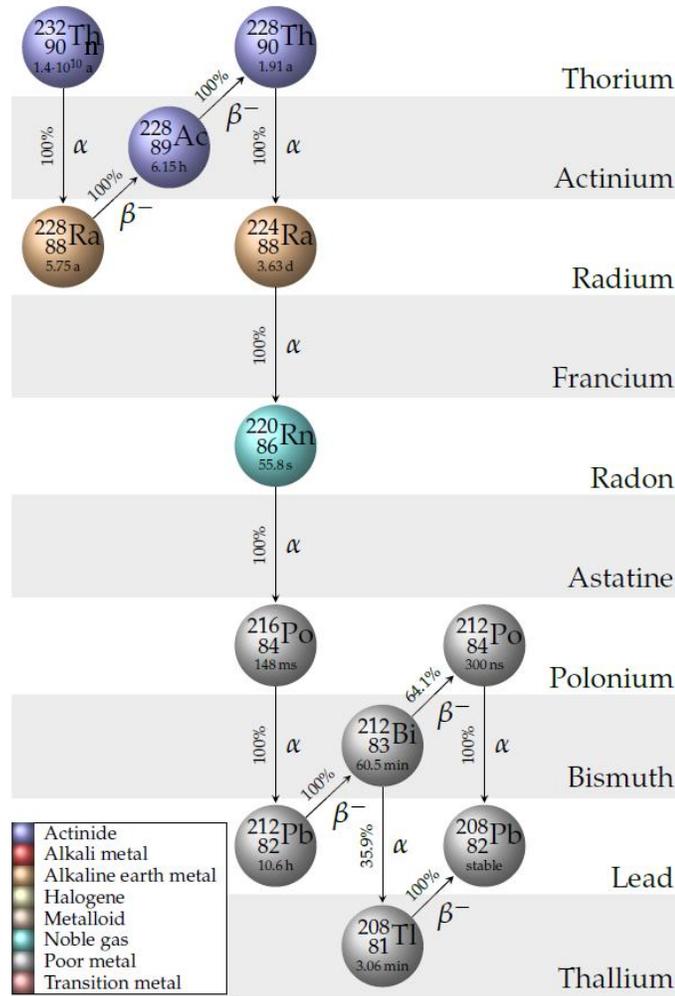


Рисунок 5.14 – Цепочка распада ^{238}U [166].

Рисунок 5.15 – Цепочка распада ^{235}U [166], [123].

Данные взяты из ENDF B-VII.0. Три дочерних ядра из равновесной радиоактивной цепочки ^{232}Th (^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{208}Tl) были использованы для определения естественной радиоактивности и скорости спонтанного деления ^{232}Th (рисунок 5.16). На рисунке 5.16 Каналы распада с вероятностью менее 0.1 % не указаны

Рисунок 5.16 – Цепочка распада ^{232}Th [166].

Почти весь природный торий состоит из ^{232}Th , так как массовое содержание в нем ^{228}Th составляет лишь $1.37 \cdot 10^{-8} \%$ (в равновесии). Все радионуклиды от ^{228}Th до ^{208}Tl приходят в состояние равновесия в течение 1 месяца, поскольку самый большой период полураспада $T_{1/2} = 5.63$ дня из этих ядер имеет ^{224}Ra . Радиоактивность тория-228 – $A_{228\text{Th}}$ определяли по площади S пика полного поглощения ^{208}Tl с энергией $E_\gamma = 2614.5$ кэВ (или $E_\gamma = 583.2$ кэВ) зарегистрированного в спектре гамма-излучения образца за время t (с). Для этого использовали формулу $A_{228\text{Th}} = \frac{S}{tv\eta a}$. В формуле $v = 0.99$ – выход γ -излучения на один распад ^{208}Tl ; η – эффективность регистрации HPGe детектором гамма-излучения с энергией $E_\gamma = 2614.5$ кэВ; $a = 0.359$ – бранчинг ^{212}Bi . Массу ^{228}Th рассчитывали по формуле $m_{228\text{Th}} = \frac{A_{228\text{Th}} M}{\lambda N_a}$, где M – атомная масса тория; λ – постоянная распада тория-228. Таким образом, массу тория-232 рассчитывали по формуле $m_{232\text{Th}} = \frac{m_{228\text{Th}}(100 - 1.37 \cdot 10^{-8})}{1.37 \cdot 10^{-8}} \approx \frac{m_{228\text{Th}} 10^{10}}{1.37}$.

Энергии аналитических линий γ -излучения и выходы γ -излучения на один распад ^{228}Ac , ^{212}Bi , ^{212}Pb и ^{208}Tl приведены в таблице 5.6. Рекомендованные данные по распаду ядер были взяты из ENSDF BNL-NCS-51655-01/02-Rev.

Таблица 5.6 – Аналитические линии γ -излучения ядер из равновесной радиоактивной цепочки распада ^{232}Th

Изотоп	E_γ (кэВ)	Выход γ -квантов на распад (%)
^{228}Ac	338.322(2)	11.25(3)
^{228}Ac	911.205(4)	26.6(7)
^{228}Ac	968.971(10)	16.1(3)
^{228}Ac	1588.21(3)	3.27(10)
^{212}Pb	238.625(6)	43.4(3)
^{212}Pb	300.09(1)	3.3(1)
^{212}Bi	722.33(1)	11.8
^{212}Bi	785.37(8)	2
^{208}Tl	277.351(10)	6.31
^{208}Tl	510.77(10)	22.6
^{208}Tl	583.191(2)	84.4(7)
^{208}Tl	860.564(5)	12.42
^{208}Tl	2614.533(13)	100

Содержание и естественную радиоактивность К измеряли по пику полного поглощения ^{40}K с $E_\gamma = 1460.8$ кэВ в спектрах γ -излучения анализируемых образцов. Ядерные данные, схема распада ^{40}K и схема возбужденных уровней ^{40}Ar даны на рисунках 5.17 и 5.18 [123].

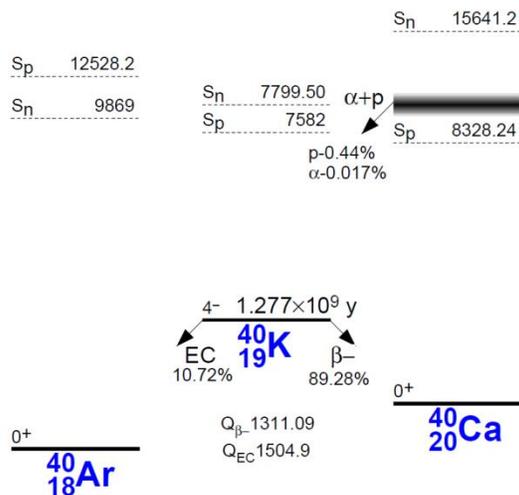


Рисунок 5.17 – Схема распада ^{40}K

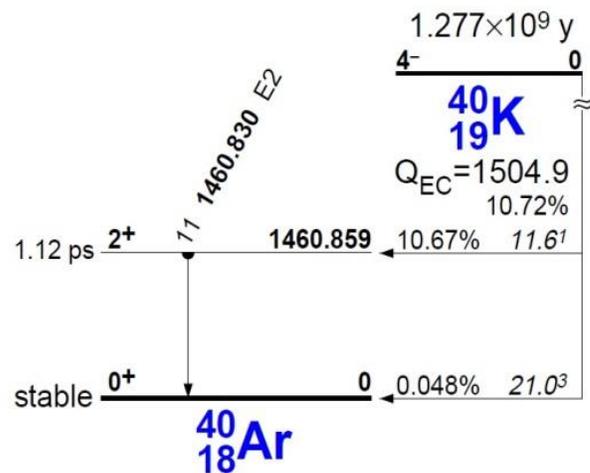


Рисунок 5.18 – Схема уровней ^{40}Ar

Естественная радиоактивность ^{40}K , ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th и их дочерних радионуклидов является низкоуровневой радиоактивностью в анализируемых образцах, поэтому были использованы большие цилиндрические образцы для того, чтобы измеряемые результаты имели хорошую статистическую достоверность. Массы образцов Al, Ti и стекла от фотоумножителей, взятых для измерений, были 1800, 1871, 771 г соответственно. Содержания остальных следовых, микро- и макроэлементов в анализируемых образцах были измерены с помощью ИНАА.

Экспериментальная установка состоит из спектрометра γ -излучения на основе коаксиального HPGe детектора и пассивной защиты. Пассивная защита состоит из листового Ti толщиной 4 мм, Cu толщиной 2 мм, Cd толщиной 1 мм и Pb толщиной 10 см, у которого скорость счета в пике полного поглощения ^{210}Pb с $E_\gamma = 46.5$ кэВ составляет $2.8(4) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Использование Cd и Cu в качестве внутренних слоев многослойной защиты ослабляет непрерывное тормозное и рентгеновское излучение с энергией 72.8 (2.75 %) и 75.0 кэВ (4.58 %), создаваемое бета-излучением от распада ^{210}Bi ($E_{\beta\text{max}} = 1162.1$ кэВ) в свинце (см. рисунок 5.19). Дополнительные усилия были приложены для того, чтобы снизить фон от ^{41}Ag , который создает скорость счета $1.3(2) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в пике полного поглощения с энергией 1293.7 кэВ при работающем на мощности 17 МВт реакторе ВВР-М. Для этого пространство между HPGe детектором и внутренним слоем Cu пассивной защиты было уменьшено до 3 мм (рисунок 5.20).

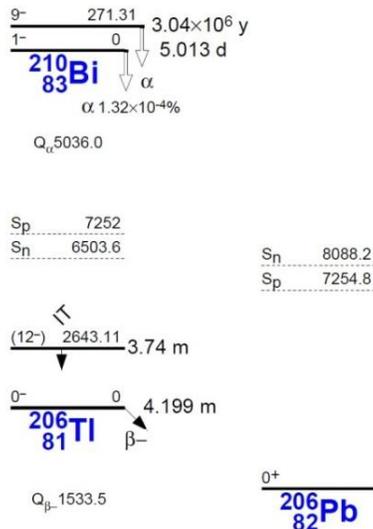


Рисунок 5.19 – Схема распада ^{210}Bi

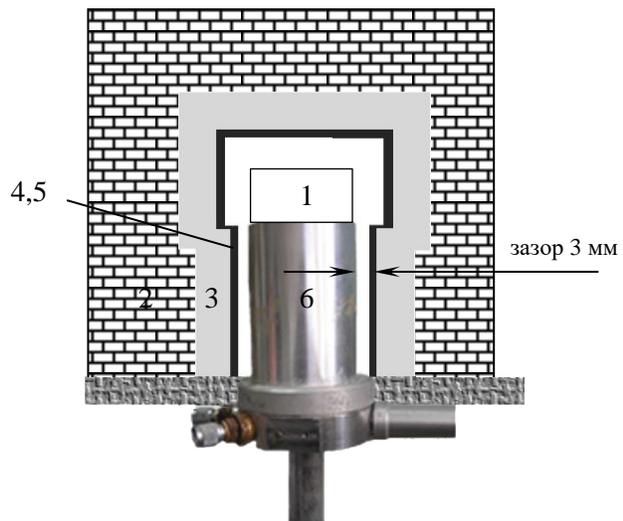


Рисунок 5.20 – HPGe детектор в защите.

1 – образец; 2 – Pb, 10 см; 3 – Cd, 1 мм; 4 – Cu, 2 мм; 5 – Ti, 4 мм; 6 – HPGe детектор

Интегральный фон, нормированный на массу Ge кристалла, составил $2.84 \text{ с}^{-1} \text{ кг}^{-1}$ в диапазоне от 0.04 до 2.7 МэВ. Фон оказался в 2.2 раза хуже, чем у HPGe детектора с эффективностью в 4.5 раза больше и расположенного на уровне земли [167]. Конструкция защиты с зазором 3 мм между детектором и внутренним слоем Си увеличит непрерывный фон в процессе измерения спектра γ -излучения образца за счет процесса обратного рассеяния. Однако уменьшение фона в диапазоне от 100 до 150 кэВ при 3 мм зазоре превосходит эффект обратного рассеяния, когда радиоактивность образца меньше 3 Бк, как это показано в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Влияние расстояния L между детектором и защитой на скорость счета I детектора в энергетическом диапазоне 100–150 кэВ

L , (мм)	I , (с^{-1})	
	^{60}Co (3.2 кБк)	^{60}Co отсутствует
3	38.3	0.30
50	36.0	0.33

Образцовый источник γ -излучения ^{60}Co (3.2 кБк) использовали для исследования влияния обратного рассеяния на интенсивность фона в процессе измерения образца. Энергетический диапазон от 100 до 150 кэВ находится сразу над К-краем поглощения защиты из Pb, Cd, Cu и Ti, поскольку эти элементы имеют К-край поглощения с энергиями 87.9, 26.7, 8.98 и 4.96 кэВ соответственно.

Порог принятия решения g в единицах радиоактивности (минимальная регистрируемая радиоактивность) определяли по пику полного поглощения при уровне значимости пика $\alpha = 0.025$ ($P = 97.5$) по формуле:

$$g = \frac{1.92}{\varepsilon P_{\gamma} t} \left(1 + \sqrt{1 + 2.08 R_0 t} \right), \quad (5.1)$$

где ε – эффективность регистрации детектора в пике полного поглощения для заданной геометрии образец–детектор; P_{γ} – вероятность испускания γ -излучения на один распад дочернего ядра; t – время измерения спектра (сек); R_0 – скорость счета в пределах 2.5·ПШПВ в месте расположения исследуемого пика полного поглощения (с^{-1}). Энергетическая зависимость эффективности детектора для большого образцового источника γ -излучения диаметром 62 мм и высотой 100 мм показана на рисунке 5.21.

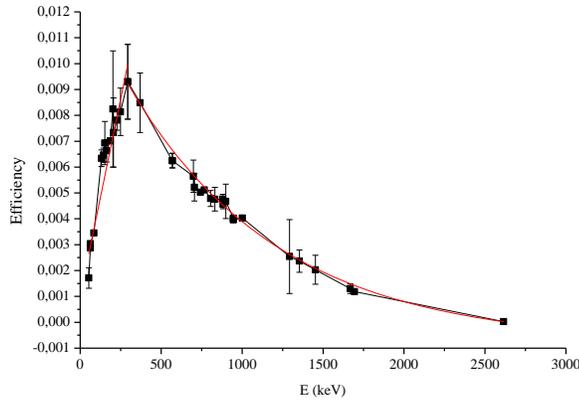
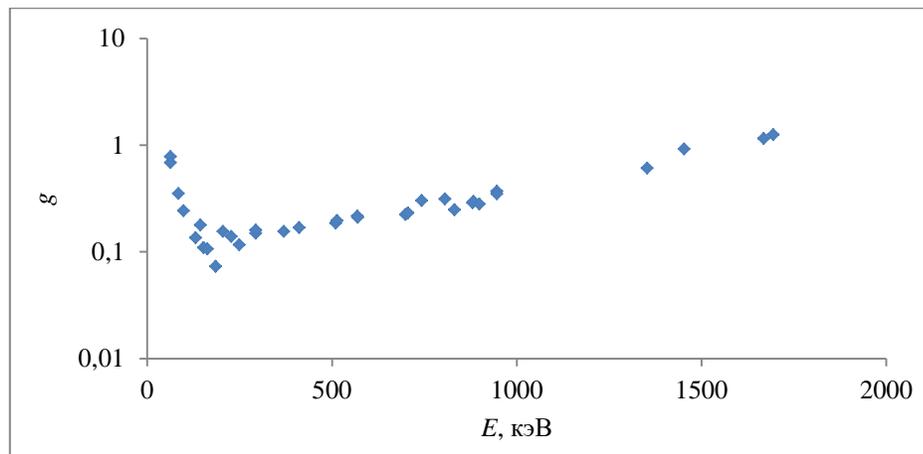


Рисунок 5.21 – Эффективность регистрации

Кристаллогидрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в количестве 750 г использовали как образцовый источник γ -излучения. Рисунок 5.22 показывает энергетическую зависимость g (порог принятия решения) при условии, что $P_\gamma = 1$ и $t = 1$ день для геометрии образцов, которая была использована в стандартных процедурах измерения их естественного радиоактивного фона. Активационный порог принятия решения g достигает минимума (рисунок 5.22) в районе 200 кэВ – там, где эффективность регистрации детектора максимальна (рисунок 5.21).

Рисунок 5.22 – Зависимость g от E_γ

Порог принятия решения R_n^* и предел обнаружения $R_n^\#$, выраженные в единицах скорости счета, в выбранном пике полного поглощения были рассчитаны по уравнениям [168]

$$R_n^* = \frac{k_{1-\alpha}^2}{2t} \frac{b}{2l} \sqrt{1 + \frac{4N_0}{k_{1-\alpha}^2} \frac{2l}{b}} \left(1 + \frac{2l}{b}\right) \quad (5.2)$$

$$\text{и} \quad R_n^\# = (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{\frac{N_0}{t^2} \left(1 + \frac{b}{2l}\right)} + \frac{1}{4t} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \left(1 + \frac{b}{2l}\right). \quad (5.3)$$

В уравнениях (5.2) и (5.3) величины $k_{1-\alpha}$ и $k_{1-\beta}$ представляют собой квантиль нормального распределения для ошибки 1-го рода α и ошибки 2-го рода β ($\alpha = \beta = 0.025$, $P = 97.5\%$, $k_{0.975} = 1.959964$); N_0 – количество отсчетов под пиком полного поглощения в анализируемом спектре; l – полная ширина на половине высоты (ПШПВ) пика полного поглощения; $b = 2l$ – ширина пика; t – время измерения. Энергетическая зависимость R_n^* и $R_n^\#$ коаксиального HPGe детектора (GC2018) для образца диаметром 62 мм и высотой 100 мм при $t = 1$ день дана на рисунке 5.23. Неопределенность расчета площади пика полного поглощения рассчитывали по уравнению [168]:

$$u(N_n) = \sqrt{N_b + N_0 \frac{b}{2l}}, \quad (5.4)$$

где N_n – площадь пика полного поглощения и $N_b = N_n + N_0$. Рисунок 5.24 показывает энергетическую зависимость неопределенности в расчете площади пика полного поглощения (%) при времени измерения $t = 1$ день для образца диаметром 62 мм и высотой 100 мм.

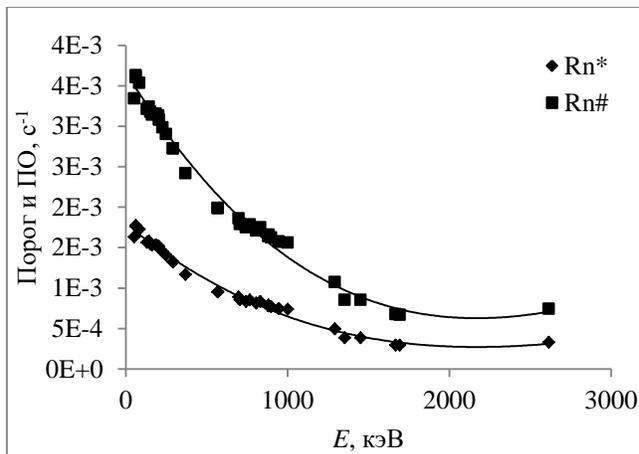


Рисунок 5.23 – Энергетическая зависимость R_n^* и $R_n^\#$ для коаксиального HPGe детектора

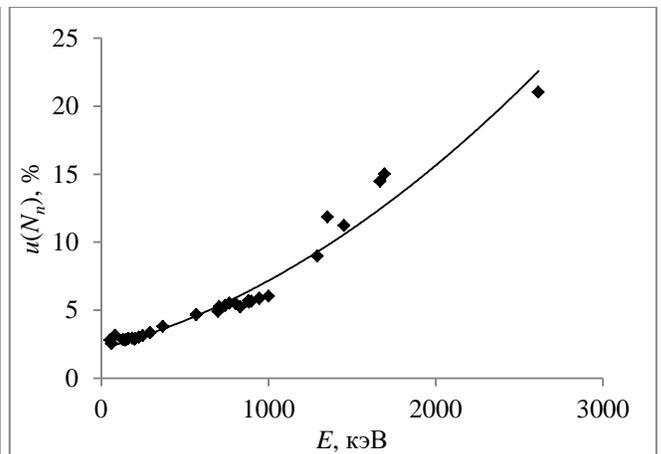


Рисунок 5.24 – Неопределенность расчета площади пика полного поглощения

В таблице 5.8 представлен порог принятия решения в единицах активности для ^{235}U , ^{234}Pa и ^{208}Tl для алюминиевого образца. Требуемого порога принятия решения g , для контроля алюминиевого образца массой 1.8 кг можно достичь при измерении спектра в течение 7 дней.

Таблица 5.8 – Порог g для спектра γ -излучения алюминиевого образца. Относительная эффективность HPGe детектора 20 %; $t_{\text{измер}} = 7$ дней; масса образца 1.8 кг

Изотоп	P_γ	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	E_γ , кэВ	g , Бк	Изотоп	P_γ	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	E_γ , кэВ	g , Бк
^{235}U	10.96	6.46	143.7	0.178	^{234}Pa	11.40	7.81	227.2	0.139
^{235}U	5.08	6.63	163.3	0.250	^{234}Pa	10.20	6.24	569.5	0.149
^{235}U	57.20	7.01	185.7	0.073	^{234}Pa	15.00	4.56	883.2	0.154
^{235}U	5.01	7.34	205.3	0.225	^{234}Pa	12.00	4.03	946	0.190
^{234}Pa	20.00	6.34	131.2	0.135	^{208}Tl	99.83	0.0243	2614.8	7.988

Спектры γ -излучения образцов и больших стандартных источников γ -излучения были измерены с помощью коаксиального HPGe детектора p -типа с относительной эффективностью 20 % (Canberra GC2018) в комплекте с многоканальным цифровым анализатором Lynx на 32000 каналов (Canberra, США). Кристалл детектора имеет диаметр 62 мм и длину активной части 30 мм, что соответствует объему и массе активного германия 90 см^3 и 0.482 кг соответственно. ПШПВ детектора для энергии γ -излучения 1332.5 кэВ составляет 1.7 кэВ.

Концентрация K, U, Th и удельная радиоактивность некоторых дочерних радионуклидов $^{238,235,234}\text{U}$, ^{232}Th измерены с помощью спектрометрической методики. Концентрации Ag, As, Cd, Ce, Co, Cr, Br, Eu, Fe, Hf, Hg, La, Na, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Te, Th, W, U, Zn, K были измерены с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа.

Относительная спектрометрическая методика была использована для определения абсолютной скорости распада и интенсивности спонтанного деления элементов из равновесных радиоактивных цепочек распада ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th в анализируемых образцах. Удельную радиоактивность SA_{sm} изотопа получали путем прямого сравнения с активностью A_{st} такого же радионуклида в образцовом источнике гамма-излучения по уравнению

$$SA_{sm} = \frac{A_{st}}{m_{sm}} \cdot \frac{S_{sm} \cdot t_{st}}{S_{st} \cdot t_{sm}} \cdot \omega(E), \quad (5.5)$$

где индексами sm и st помечены значения, соответствующие образцу и образцовому источнику гамма-излучения соответственно; m_{sm} – масса образца; S – площадь пика полного поглощения;

t – время регистрации спектра гамма-излучения; ω – коэффициент, учитывающий различие поглощения гамма-излучения в образце и образцовом источнике гамма-излучения. Энергетические зависимости коэффициентов ω были рассчитаны по формуле

$$\omega(E) = \frac{F_{st}}{F_{sm}} = \frac{\mu_{st}(E)\rho_{st}(1-e^{-\mu_{sm}(E)\rho_{sm}d_{sm}})}{\mu_{sm}(E)\rho_{sm}(1-e^{-\mu_{st}(E)\rho_{st}d_{st}})} \quad (5.6)$$

Величины μ – линейные коэффициенты ослабления гамма-излучения материалами образца и образцового источника гамма-излучения соответственно, ρ и d – плотность и толщина поглощающего слоя. Рисунок 5.25 показывает геометрию регистрации спектра гамма-излучения большого цилиндрического образца с помощью HPGe детектора.

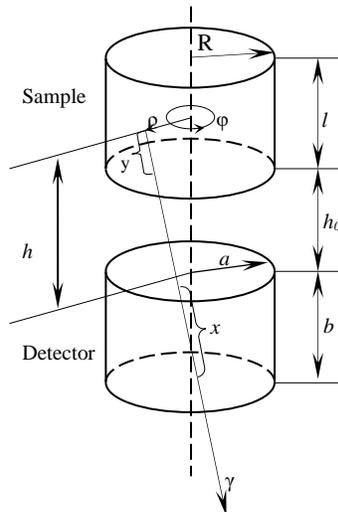


Рисунок 5.25 – Геометрия измерения образец–детектор.

y и x – длина пути γ -кванта в образце и детекторе; R – радиус образца; a – радиус детектора; b – высота детектора; l – высота образца; h_0 – расстояние образец–детектор

Энергетические зависимости коэффициента ω для стандартов KBr, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и образцов стекла, титана, алюминия, оргстекла при $R = 3.1$ см и $l = 10$ см даны на рисунке 5.26. Для проведения измерений были приготовлены образцовые источники гамма-излучения с хорошо известными радиоактивностями ^{40}K , ^{228}Th , и ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , а также их дочерних нуклидов. Соли $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($m = 750$ г, $\rho = 2.807$ г·см $^{-3}$) и KBr ($m = 500$ г, $\rho = 2.75$ г·см $^{-3}$) были использованы в качестве больших калибровочных источников гамма-излучения. В таблице 5.9 приведены данные из электронной базы данных LNHB на стандартные источники γ -излучения (<http://www.nucleide.org/NucData.htm>).

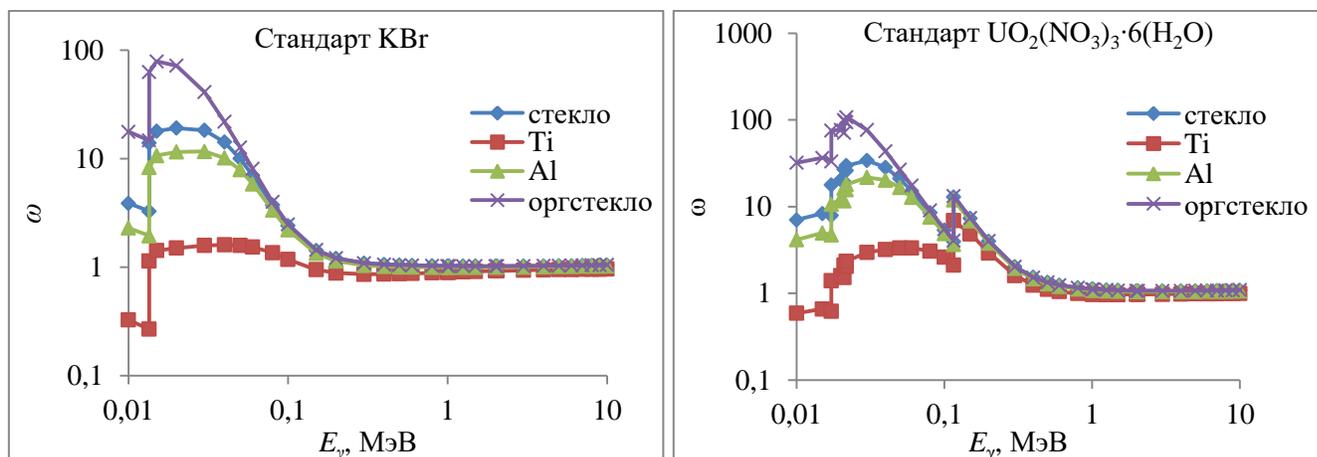


Рисунок 5.26 – Энергетическая зависимость коэффициентов ω образцов Ti, Al, стекла, органического стекла для стандартов KBr, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$; $R = 3.1$ см, $H = 10$ см

Таблица 5.9 – Характеристики образцовых источников гамма-излучения

Вещество	Изотоп	$T_{1/2}$	Радиоактив- ность (Бк)	Тип распада	Энергия частицы (кэВ)	Выход частиц на распад (%)
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	^{238}U	$4.468(5) \cdot 10^9$ г	$4.3(3) \cdot 10^6$	α	4198	77.45 (50)
					4151	22.33 (50)
					4038	0.13 (3)
	^{235}U	$7.04(1) \cdot 10^8$ г	$69.9(2) \cdot 10^3$	α	4397.8	57.19 (20)
					4366.1	18.30 (13)
					4214.7	5.95 (12)
					4596.4	4.74 (6)
					4556.0	3.79 (6)
					4322	3.33 (6)
					4414.9	3.01 (16)
^{234}U	$2.455(6) \cdot 10^5$ г	$522(2) \cdot 10^3$	α	4502.4	1.28 (5)	
				4774.6	71.37 (2)	
				4722.4	28.42 (2)	
^{228}Th	$1.9126(9)$ г	$1.70(8) \cdot 10^3$	α	4603.5	0.210 (2)	
				5423.2(2)	74.0 (6)	
KBr	^{40}K	$1.407(7) \cdot 10^9$ г	$5.7(2) \cdot 10^3$	β^-	1311.09	89.25 (17)
		$11.9(1) \cdot 10^9$ г			EC	1504.9

Анализируемые образцы и стандартные источники гамма-излучения имели одинаковую форму и размеры. Время регистрации спектров гамма-излучения устанавливали в интервале от 7 до 32 дней. На рисунках 5.27–5.30 представлены фрагменты спектров анализируемых образцов, которые содержат пики полного поглощения $^{234,235,238}\text{U}$ и $^{232,234}\text{Th}$, ^{208}Tl , ^{228}Ac и ^{214}Bi .

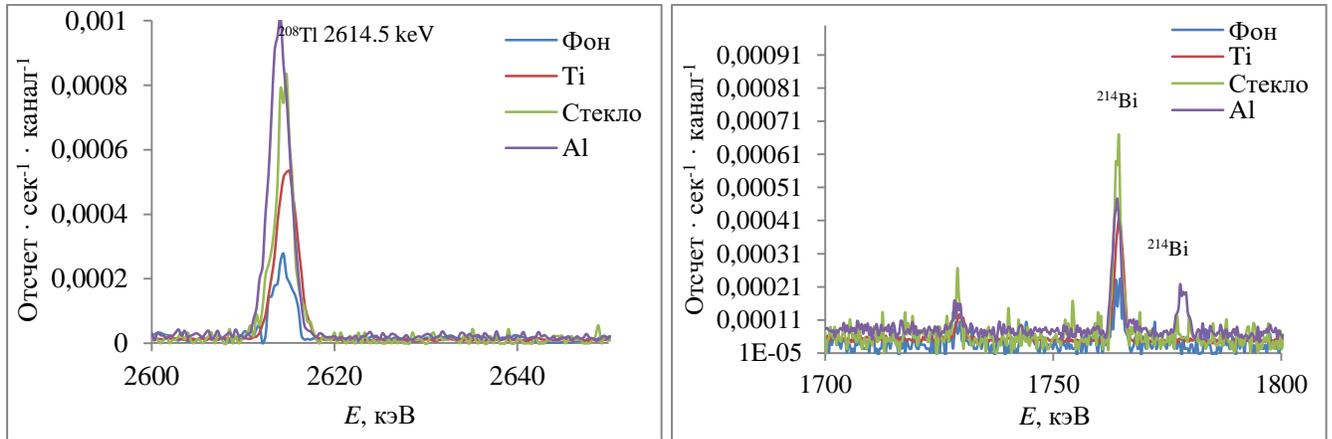


Рисунок 5.27 – γ -излучение ^{208}Tl (2614.5 кэВ, выход 99.2 %), ^{214}Bi (1764.5 кэВ, выход 15.4 %)

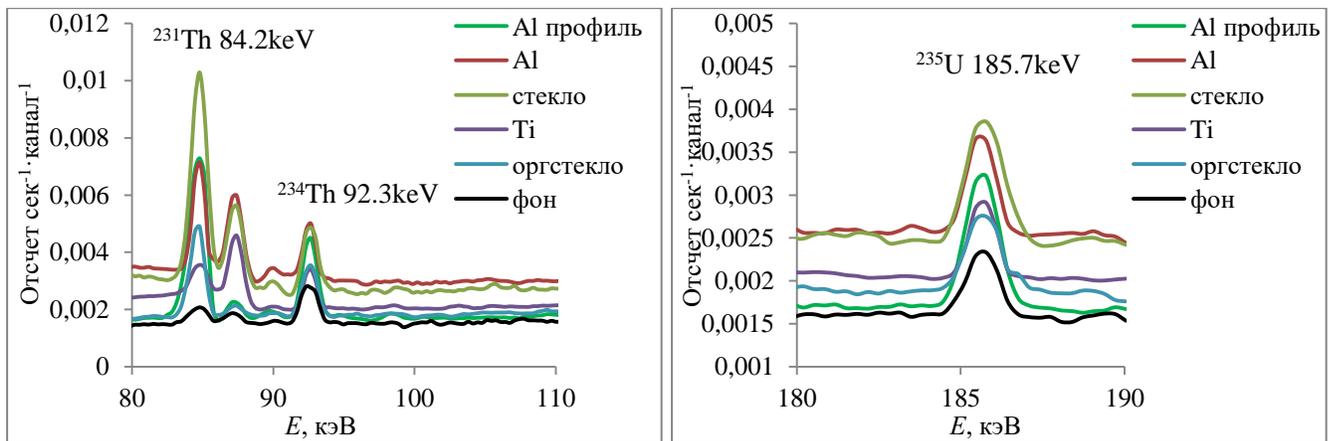


Рисунок 5.28 – γ -излучение ^{231}Th (84.2 кэВ выход 6,7 %) ^{234}Th (92.4 и 92.8 кэВ, выход 2.8+2.8 %) и ^{235}U (185.7 кэВ, выход 57.2 %)

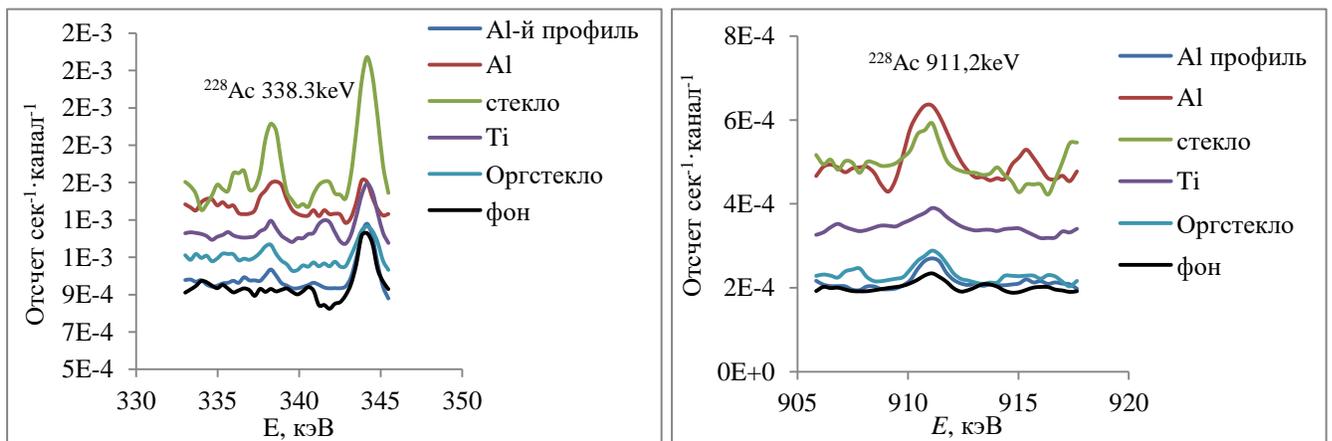


Рисунок 5.29 – линии γ -излучения ^{228}Ac с (338.3 кэВ, выход 12.01 % и 911.2 кэВ, выход 29 %) в спектре образцов и пассивной защиты

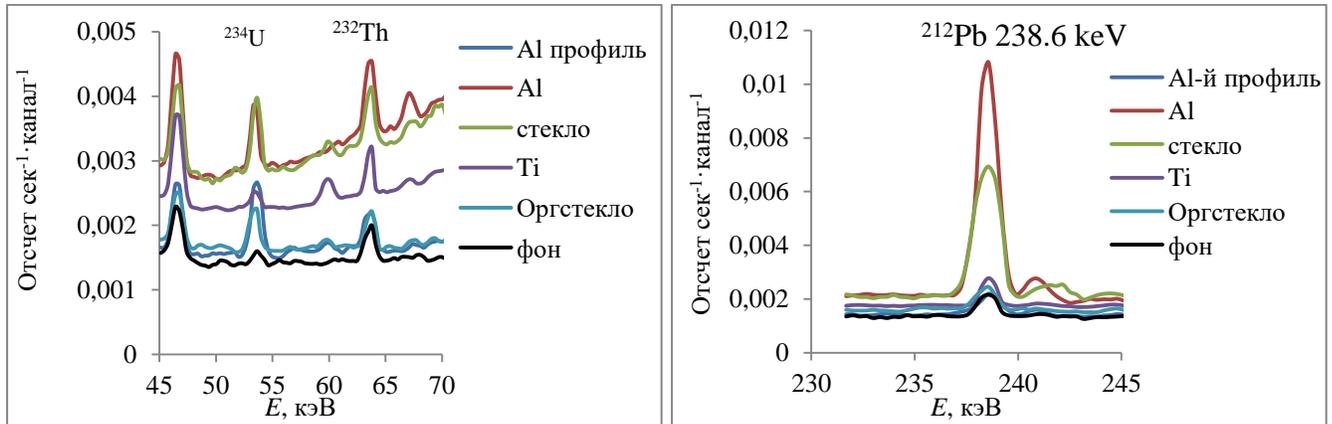


Рисунок 5.30а – Линии γ -излучения ^{234}U (53.1 кэВ, 0.12 %), ^{232}Th (63.8 кэВ, 0.3 %), ^{212}Pb (87.2 кэВ, 6.3 %)

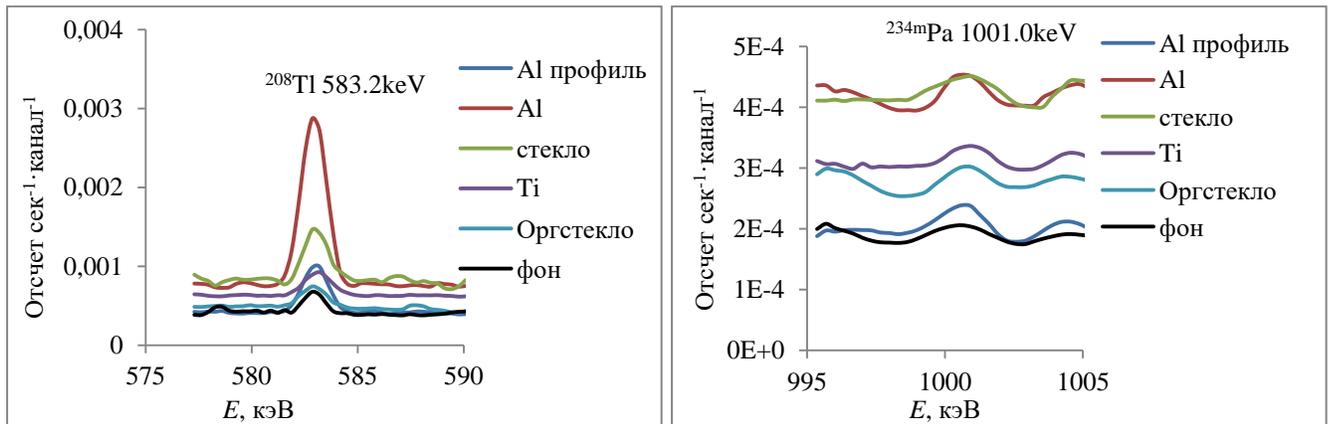


Рисунок 5.30б – Линии γ -излучения ^{208}Tl (583.2 кэВ, 86 %) и $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (1001.0 кэВ, 0.6 %)

Методика ИНАА. Образцы высокочистых Al, Ti, Pb, а также органического стекла с алюминиевым покрытием и стандарт IAEA 433 весом 30–50 мг запаивали в ампулы из высокочистого кварцевого стекла. Образец стекла массой 200–300 мг заворачивали в алюминиевую фольгу и запаивали в ампулу. Массы образцов и эталона сравнения 30–50 мг. Образцы и образцы сравнения облучали на реакторе ВВР-М в течение 2 часов в потоке тепловых $f_{th} = 7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ и эпитепловых $f_{epi} = 3.4 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ нейтронов. После облучения ампулы промывали водным раствором 0.5 М HNO_3 и дистиллированной водой. Спектры всех образцов и эталонов сравнения были измерены с помощью 20 % коаксиального HPGe детектора (Canberra, ПШПВ 1.7 кэВ при $E_\gamma = 1332.5$ кэВ). Спектры гамма-излучения образцов и эталонов сравнения измеряли через 3, 6 и 20 дней после облучения. Результаты анализа и ядерные характеристики аналитических нуклидов [165] приведены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Содержание элементов в Al, Ti, Pb, стекле и оргстекле с алюминиевым покрытием, измеренное с помощью НАА

Элемент	Изотоп	E_{γ} , кэВ	Выход γ -излучения, %	$T_{1/2}$, д	C_{Al} , %	C_{Ti} , %	C_{glass} , %	C_{Pb} , %	C_{Al} профиль, %	$C_{орг/стекло}$, %
Ag	^{110m}Ag	884.7	72.6					$1.2(3)10^{-3}$		
As	^{76}As	559.1	45	1.078		$1.9(1)10^{-3}$		$8.6(7)10^{-4}$	$7.5(5)10^{-6}$	$2.15(8) \cdot 10^{-6}$
Cd	^{115}Cd	527.9	27.5					$1.3(1)10^{-3}$		
Ce	^{141}Ce	145.44	48.29	32.5	$2.3(3)10^{-4}$		$7.2(1)10^{-6}$		$8.6(7)10^{-5}$	$2.1(7) \cdot 10^{-5}$
Co	^{60}Co	1332.49	99.98	1925	$2.2(1)10^{-4}$	$7.2(8)10^{-5}$			$4.8(9)10^{-5}$	$3.4(9) \cdot 10^{-5}$
Cs										$2.1(3) \cdot 10^{-7}$
Cr	^{51}Cr	320.08	9.91	27.7	$2.31(2)10^{-2}$	0.0195(2)	$1.2(2)10^{-6}$	$9(3)10^{-4}$	$3.55(5)10^{-3}$	
Ba									$3.3(7)10^{-4}$	
Br	^{82}Br	554.3	70.8					$5.2(9)10^{-5}$	$1.4(9)10^{-5}$	$5.9(3) \cdot 10^{-6}$
Eu	^{152}Eu	1408	21					$6.6(2)10^{-4}$	$3.3(5)10^{-6}$	$3.1(9) \cdot 10^{-7}$
Fe	^{59}Fe	1099.25	56.5	44.5	$2.2(2)10^{-1}$	$6.8(7)10^{-2}$	$2.2(2)10^{-4}$		$2.7(7)10^{-1}$	$2.6(7) \cdot 10^{-4}$
Hf	^{181}Hf	482.18	80.5	42.39	$3.9(4)10^{-5}$		$3.40(4)10^{-6}$		$6.8(9)10^{-5}$	
Hg	^{197m}Au	279.0	72					$6.4(9)10^{-4}$		
La	^{140}La	1596.21	95.4	1.68	$3.2(3)10^{-4}$	$1.6(4)10^{-6}$	$6.7(4)10^{-7}$	$8.8(4)10^{-5}$	$4.4(12)10^{-5}$	$1.8(4) \cdot 10^{-5}$
Lu									$4.1(3)10^{-6}$	$4(1) \cdot 10^{-7}$
Na	^{24}Na	1368.63	99.99	0.623	$1.14(2)10^{-2}$		$6.6(8)10^{-8}$	$7.7(8)10^{-3}$	$1.31(2)10^{-2}$	
Sb	^{124}Sb	602.73	97.79	60.2	$1.5(6)10^{-5}$	$9.7(6)10^{-5}$	$1.9(1)10^{-8}$	$1.26(4)10^{-3}$	$4.6(1)10^{-5}$	$1.98(6) \cdot 10^{-6}$
Sc	^{46}Sc	889.28	99.98	83.79	$3.3(1)10^{-5}$		$1.2(2)10^{-7}$		$1.08(5)10^{-5}$	$1.6(2) \cdot 10^{-7}$
Sm	^{153}Sm	103.18	29.25	1.928	$9.7(8)10^{-6}$				$1.0(2)10^{-5}$	$4.7(9) \cdot 10^{-7}$
Ta	^{182}Ta	1221.4	27.1					$1.9(5)10^{-4}$	$1.42(4)10^{-7}$	$6.6(8) \cdot 10^{-7}$
Tb	^{160}Tb	879.4	32.9					$7(2)10^{-4}$	$1.29(3)10^{-6}$	
Te	^{131}I	364.5	80.6					$5(1)10^{-4}$		
Th	^{233}Th	311.90	38.50	26.97	$6.1(9)10^{-5}$				$1.52(30)10^{-5}$	$1.2(3) \cdot 10^{-7}$
W	^{187}W	685.7	26.4					$5.2(2)10^{-3}$		
U	^{239}U	106.12	26.3	2.357	$3.1(6)10^{-5}$	$4.7(3)10^{-6}$	$7.3(7)10^{-5}$		$1.05(4)10^{-4}$	$5.2(9) \cdot 10^{-7}$
Zn	^{65}Zn	1115.54	50.6	244.3	$4.7(1)10^{-2}$					
K	^{42}K	1524.7	17.9	0.157			$9.7(2)10^{-2}$			

Уравнение (5.7) показывает временную зависимость количества дочерних ядер для равновесной цепочки распада урана-238:

$$N_n = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \dots \cdot \lambda_{n-1} N_{1,0} \left(\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot (\lambda_3 - \lambda_1) \cdot \dots \cdot (\lambda_n - \lambda_1)} + \dots + \frac{e^{-\lambda_n t}}{(\lambda_1 - \lambda_n) \cdot (\lambda_2 - \lambda_n) \cdot \dots \cdot (\lambda_{n-1} - \lambda_n)} \right), \quad (5.7)$$

где $N_{1,0} = \frac{m_{sm} \cdot C_U \cdot a \cdot N_a}{100 \cdot AW}$ – количество ядер урана в анализируемом образце; $\lambda = \ln(2)/T_{1/2}$ – постоянная распада; N_a – число Авогадро; AW – атомный вес; a – распространенность изотопа; m_{sm} – масса образца и C_U – концентрация (% масс) урана в образце, которая была измерена с помощью нейтронно-активационного анализа. Интервал времени, в течение которого активность дочернего радионуклида достигает максимума, была рассчитана с помощью уравнения

$$t_m = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_i}\right)}{\lambda_{i+1} - \lambda_i} \quad (5.8)$$

Радиоактивность дочерних радионуклидов в произвольный момент времени t определяли по уравнению $A_i = \lambda_i N_i$ при условии, что $N_i = 0$ при $t = 0$. В нашем случае величину t брали равной величине t_m .

Природный уран содержит 99.274 % ^{238}U , 0.720 % ^{235}U и 0.0055 % радиогенного ^{234}U . Изотопы ^{238}U , ^{235}U и ^{234}U распадаются с излучением α -частиц и переходят на возбужденные уровни ^{234}Th , ^{231}Th и ^{230}Th соответственно. Энергии альфа-распада Q_α для ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U равны 4858.5, 4678.7, 4270 кэВ [123] соответственно. Радиоактивность урана естественного изотопного состава связана с ^{238}U и ^{234}U для алюминия, алюминиевого профиля, титана и стекла показана в таблицах 5.11 и 5.12. Она делится между ^{234}U и ^{238}U почти в равных частях. Вклад ^{235}U в радиоактивность природного урана незначительна. Абсолютная скорость распада ^{238}U больше, чем ^{235}U в 26(6), 22(4) и 25(3) раза для алюминия, стекла и титана соответственно.

Естественная радиоактивность и скорость спонтанного деления $^{238,235,234}\text{U}$, ^{232}Th и их дочерних радионуклидов были измерены с помощью относительной спектрометрической методики, а также рассчитаны с помощью данных ИНАА и уравнения (5.7). В таблицах 5.11 и 5.12 приведены измеренные A_{meas} , рассчитанные A_{calc} радиоактивности и интенсивность спонтанного деления I этих радионуклидов.

Таблица 5.11 – Естественная радиоактивность A и скорость спонтанного деления радионуклидов, нормированные на массу образца

Изотоп	Al			Стекло			Ti		
	$A_{meas},$ Бк г ⁻¹	$A_{calc},$ Бк г ⁻¹	$I, c^{-1}г^{-1}$	$A_{meas},$ Бк г ⁻¹	$A_{calc},$ Бк г ⁻¹	$I, c^{-1}г^{-1}$	$A_{meas},$ Бк г ⁻¹	$A_{calc},$ Бк г ⁻¹	$I, c^{-1}г^{-1}$
²³⁸ U	(3.3±7) 10 ⁻³	(3.8±0.7) 10 ⁻³	(1.8±0.4)10 ⁻⁹	(8.9±0.2) 10 ⁻³	(8.9±0.9) 10 ⁻³	(5±1) 10 ⁻⁹	(5.8±0.3) 10 ⁻⁴	(5.8±0.4) 10 ⁻⁴	(3.2±0.2)10 ⁻¹⁰
²³⁴ Th	(2.8±0.8) 10 ⁻³	(3.8±0.7) 10 ⁻³		(9.9±0.8) 10 ⁻³	(8.8±0.8) 10 ⁻³		(6.5±0.2) 10 ⁻⁴	(5.8±0.4) 10 ⁻⁴	
²³⁴ Pa	(3.8±0.1) 10 ⁻⁵	(6±1) 10 ⁻⁶	<1.2 10 ⁻¹⁶	(5.8±0.1) 10 ⁻⁵	(1.4±0.1) 10 ⁻⁵	<1.8 10 ⁻¹⁶	(1.1±0.2) 10 ⁻⁶	(9.2±0.6) 10 ⁻⁷	<3.2 10 ⁻¹⁸
^{234m} Pa	(3.7±0.5) 10 ⁻³	(3.8±0.7) 10 ⁻³	<3.7 10 ⁻¹⁴	(1.2±0.2) 10 ⁻²	(8.8±0.8) 10 ⁻³	<1.2 10 ⁻¹³	(5±4) 10 ⁻⁴	(5.8±0.4) 10 ⁻⁴	<5 10 ⁻¹⁵
²³⁴ U	(5.2±0.2) 10 ⁻³	(3.8±0.7) 10 ⁻³	8.5(3) 10 ⁻¹⁴	(7.6±0.4) 10 ⁻³	(8.8±0.8) 10 ⁻³	(1.3±0.1) 10 ⁻¹³	(1.5±0.1) 10 ⁻⁴	(5.7±0.4) 10 ⁻⁴	(2.4±0.1)10 ⁻¹⁵
²³⁰ Th		(3.8±0.7) 10 ⁻³	He опр.		(8.8±0.8) 10 ⁻³	He опр.		(5.7±0.4) 10 ⁻⁴	
²³⁵ U	(1.3±0.1) 10 ⁻⁴	(1.8±0.3) 10 ⁻⁴	(8.9±0.2)10 ⁻¹⁵	(4.0±0.6) 10 ⁻⁴	(4.2±0.4) 10 ⁻⁴	(2.8±0.5)10 ⁻¹⁴	(2.4±0.1) 10 ⁻⁵		(1.6±0.4)10 ⁻¹⁵
²³² Th	(3.9±0.1) 10 ⁻³	(2.5±0.4) 10 ⁻³	(4.3±0.1)10 ⁻¹⁴	(2.1±0.3) 10 ⁻³		(2.3±0.4)10 ⁻¹⁴	(9.1±0.4) 10 ⁻⁶		(1.0±0.1)10 ⁻¹⁶
²²⁸ Ra		(2.5±0.4) 10 ⁻³							
²²⁸ Ac	(3.6±0.4) 10 ⁻³	(2.5±0.4) 10 ⁻³		(9±2) 10 ⁻⁴			(7.9±0.2)10 ⁻⁶		
²²⁸ Th		(2.5±0.4) 10 ⁻³							
²²⁴ Ra	(4.1±0.1) 10 ⁻³	(2.5±0.4) 10 ⁻³		(2.8±0.2)10 ⁻³			(8.5±0.3) 10 ⁻⁶		
²²⁰ Rn		(2.5±0.4) 10 ⁻³					(6.3±0.9) 10 ⁻⁶		
²¹⁶ Po		(2.5±0.4) 10 ⁻³							
²¹² Pb	(4.0±0.1) 10 ⁻³	(2.5±0.4) 10 ⁻³		(2.7±0.6)10 ⁻³			(1.4±0.1) 10 ⁻⁵		
²¹² Bi(²¹² Po)	(2.0±0.1) 10 ⁻³	(1.6±0.3) 10 ⁻³		(5.4±0.5)10 ⁻⁵			(1.9±0.2) 10 ⁻⁶		
²¹² Bi(²⁰⁸ Tl)		(9±2) 10 ⁻⁴							
²⁰⁸ Tl	(1.2±0.1) 10 ⁻³	(9±1) 10 ⁻⁴		(3.2±0.6)10 ⁻⁴			(2.0±0.1) 10 ⁻⁶		
⁴⁰ K				(1.3±0.1) 10 ⁻¹					

Таблица 5.12 – Естественная радиоактивность A и скорость спонтанного деления радионуклидов, нормированные на массу образца

Изотоп	Органическое стекло с зеркальным покрытием			Al-й профиль		
	A_{calc} (Бк г ⁻¹)	A_{meas} (Бк г ⁻¹)	I (с ⁻¹ г ⁻¹)	A_{calc} (Бк г ⁻¹)	A_{meas} (Бк г ⁻¹)	I (с ⁻¹ г ⁻¹)
²³⁸ U		$(3.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	$(2.1 \pm 0.3) 10^{-9}$	$(1.30 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$
²³⁴ Th		$(4.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$		$(1.30 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	
^{234m} Pa		$(2.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	$< 2.6(5) 10^{-14}$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	$< 1.1 10^{-13}$
²³⁴ Pa		$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$< 1.5(2) 10^{-17}$	$(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$(3.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$< 1.1 10^{-16}$
²³⁴ U		$(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(8.0 \pm 0.2) 10^{-14}$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	$(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-13}$
²³⁰ Th				$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$		$< 5.1(2) \cdot 10^{-16}$
²¹⁴ Pb				$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	
²¹⁴ Bi				$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$(5.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	
²³² Th				$(6.2 \pm 0.9) \cdot 10^{-4}$	$(5.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	$(6.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-15}$
²²⁸ Ac				$(6.2 \pm 0.9) \cdot 10^{-4}$	$(4.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	
²²⁴ Ra				$(6.2 \pm 0.9) \cdot 10^{-4}$	$(6.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	
²²⁰ Rn				$(6.2 \pm 0.9) \cdot 10^{-4}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	
²¹² Bi(²¹² Po)				$(3.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$	$(5.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	
²⁰⁸ Tl		$(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(3.0 \pm 0.2) 10^{-15}$	$(2.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(7.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	
²³⁵ U		$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(9.8 \pm 0.9) 10^{-15}$		$(3.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-14}$
⁴⁰ K		–				

Радиоактивность ^{238}U вычисляли как среднее измеренных значений радиоактивности ^{234}Th и $^{234\text{m}}\text{Pa}$, поскольку они являются дочерними радионуклидами в равновесной цепочке распада ^{238}U . Аналогично вычисляли радиоактивность $^{232,228}\text{Th}$ по радиоактивности ^{228}Ac , ^{220}Rn , ^{212}Pb , ^{208}Tl .

Период полураспада ^{238}U равен $1.40999 \cdot 10^{17}$ секунд, поэтому $5.58 \cdot 10^{-4}$ г ^{238}U имеет абсолютную скорость альфа-распада $7(1) \text{ c}^{-1}$ и производит такое же количество ядер ^{234}Th в алюминиевом образце ($m_{\text{Al}} = 1800$ г). Количество дочерних ядер за исключением ^{206}Pb уменьшается со временем, но отношение масс дочерних ядер есть величина постоянная для замкнутой системы, после того как радиоактивное равновесие достигнуто. Если в алюминиевом образце абсолютная скорость распада ^{238}U равна $7(1)$ Бк, что эквивалентно $5.58 \cdot 10^{-4}$ г ^{238}U , тогда равновесная радиоактивная цепочка ^{238}U включает в себя $1.75 \cdot 10^4$ ядер ($6.78 \cdot 10^{-18}$ г) тория-234. Концентрация ^{232}Th была рассчитана по уравнению $C = \frac{A_{sp} \cdot AW \cdot 100}{\lambda \cdot N_a \cdot a} \cdot \frac{10^{12}}{1.37}$, где $a = 0.3594$ – коэффициент ветвления ^{212}Bi ; A_{sp} – удельная радиоактивность ^{208}Tl (Бк г^{-1}); λ – постоянная распада ^{228}Th ; AW – атомный вес ^{228}Th ; $1.37 \cdot 10^{-8} \%$ – содержание ^{228}Th в ^{232}Th . Концентрация и удельная активность $^{238, 235, 234}\text{U}$, $^{234, 234\text{m}}\text{Pa}$ и ^{232}Th , которые являются источниками нейтронов, а также некоторых других дочерних изотопов из равновесных цепочек распада $^{238, 235}\text{U}$ и ^{232}Th в анализируемых образцах приведены в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Концентрация C (%) и удельная радиоактивность A_{meas} (Бк г^{-1}) некоторых изотопов из равновесных цепочек распада $^{238, 235}\text{U}$ и ^{232}Th в анализируемых образцах

Изото П	Al		Стекло		Ti		Al-й профиль	
	A_{meas}	C	A_{meas}	C	A_{meas}	C	A_{meas}	C
^{238}U	$3.3(7)10^{-3}$	$2.7(6)10^{-5}$	$8.9(2)10^{-3}$	$7.2(2)10^{-5}$	$5.8(3)10^{-4}$	$4.7(2)10^{-6}$	$2.7(3)10^{-2}$	$2.2(2)10^{-4}$
^{234}Th	$2.8(8)10^{-3}$	$3.2(9)10^{-16}$	$9.9(8)10^{-3}$	$1.2(1)10^{-15}$	$6.5(2)10^{-4}$	$7.5(2)10^{-17}$	$1.0(1)10^{-2}$	$1.2(1)10^{-15}$
^{234}Pa	$3.8(1)10^{-5}$	$5.1(1)10^{-20}$	$5.8(1)10^{-5}$	$7.7(1)10^{-20}$	$1.1(2)10^{-6}$	$1.5(3)10^{-21}$	$3.7(5)10^{-5}$	$4.9(7)10^{-20}$
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	$3.7(5)10^{-3}$	$1.4(2)10^{-20}$	$1.2(2)10^{-2}$	$4.6(8)10^{-20}$	$5(4)10^{-4}$	$1.9(2)10^{-21}$	$1.1(2)10^{-2}$	$4.2(8)10^{-20}$
^{234}U	$5.2(2)10^{-3}$	$2.3(1)10^{-9}$	$7.6(4)10^{-3}$	$3.4(2)10^{-9}$	$1.5(1)10^{-4}$	$6.6(4)10^{-11}$	$1.1(3)10^{-2}$	$5(1)10^{-9}$
^{235}U	$1.3(1)10^{-4}$	$1.6(1)10^{-7}$	$4.0(6)10^{-4}$	$5.1(8)10^{-7}$	$2.4(1)10^{-5}$	$3.0(1)10^{-8}$	$3.8(1)10^{-4}$	$4.8(1)10^{-7}$
^{232}Th	$3.9(1)10^{-3}$	$9.6(2)10^{-5}$	$2.1(3)10^{-3}$	$5.16\text{E-}05$	$9.1(4)10^{-6}$	$2.2(1)10^{-7}$	$5.7(5)10^{-4}$	$1.4(1)10^{-5}$
^{228}Ac	$3.6(4)10^{-3}$	$4.3(5)10^{-18}$	$9(2)10^4$	$1.1(1)10^{-18}$	$7.9(2)10^{-6}$	$9.5(2)10^{-21}$	$4.5(4)10^{-4}$	$5.4(5)10^{-19}$
^{228}Th	$4.0(1)10^{-3}$	$1.3(1)10^{-14}$	$2.7(6)10^{-3}$	$9(2)10^{-15}$	$1.4(1)10^{-5}$	$4.7(3)10^{-17}$	$2.8(1)10^{-3}$	$9.4(3)10^{-15}$
^{224}Ra	$4.1(1)10^{-3}$	$7.0(2)10^{-17}$	$2.8(2)10^{-3}$	$4.8(3)10^{-17}$	$8.5(3)10^{-6}$	$1.4(1)10^{-19}$	$6.8((3)10^{-4}$	$1.2(1)10^{-17}$
^{212}Pb	$4.0(1)10^{-3}$	$7.6(2)10^{-18}$	$2.7(6)10^{-3}$	$5(1)10^{-18}$	$1.4(1)10^{-5}$	$2.7(2)10^{-20}$	$2.8(1)10^{-3}$	$5.3(2)10^{-18}$
^{212}Bi (^{212}Po)	$2.0(1)10^{-3}$	$5.6(3)10^{-19}$	$5.4(5)10^{-5}$	$1.5(1)10^{-20}$	$1.9(2)10^{-6}$	$5.4(6)10^{-22}$	$5.5(4)10^{-4}$	$1.6(1)10^{-19}$
^{208}Tl	$1.2(1)10^{-3}$	$1.1(1)10^{-20}$	$3.2(6)10^{-4}$	$2.9(4)10^{-21}$	$2.0(1)10^{-6}$	$1.8(1)10^{-23}$	$7.9(2)10^{-4}$	$7.1(2)10^{-21}$

Изотоп ^{230}Th не имеет аналитических линий γ -излучения для измерения его радиоактивности. Его радиоактивность и нейтронная эмиссия не были измерены, так как ^{238}U не приходит в состояние радиоактивного равновесия с его дочерним радионуклидом ^{230}Th . Вклад ^{230}Th в нейтронное излучение образца незначителен, так как вероятность его спонтанного деления меньше $4 \cdot 10^{-12} \%$. Радиоактивность ^{228}Th ($T_{1/2} = 1.9116$ г) оценивали по аналитической линии в спектре гамма-излучения образца с $E_\gamma = 84,4$ кэВ и выходом гамма-квантов 1.19% на один распад ^{228}Th . Радиоактивность ^{228}Th также можно оценить по радиоактивности его равновесных дочерних радионуклидов: ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3.66$ д), ^{220}Rn ($T_{1/2} = 55.6$ сек), ^{212}Pb ($T_{1/2} = 10.64$ ч), ^{212}Bi ($T_{1/2} = 60.55$ мин), ^{208}Tl ($T_{1/2} = 3.053$ мин).

В таблице 5.14 представлены данные по спонтанному делению для радионуклидов, подверженных спонтанному делению в равновесных цепочках распада ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . Приняты следующие обозначения: $T_{1/2}$ – период полураспада; $T_{1/2(SF)}$ – период полураспада для процесса спонтанного деления; SF – выход спонтанного деления на один распад (%); n_{Abn} – количество нейтронов на одно спонтанное деление; F_{fast} – удельная интенсивность нейтронов ($\text{с}^{-1} \text{г}^{-1}$).

Таблица 5.14 – Ядерно-физические характеристики $^{238,235,234}\text{U}$, $^{230,234}\text{Th}$, $^{234,234m}\text{Pa}$

Цепь распада	Изотоп	$T_{1/2}$	$T_{1/2(SF)}$	SF (%)	n_{Abn}
^{238}U	^{234m}Pa	1.159(11) min		$<1 \cdot 10^{-9}$	
	^{234}Pa	6.70(5) h		$<3 \cdot 10^{-10}$	
	^{234}U	$2.455(6) \cdot 10^5$ a	$1.5(0.2) \cdot 10^{16}$ y	$1.6(2) \cdot 10^{-9}$	1.63(15)
^{235}U	^{230}Th	$7.54(3) \cdot 10^4$ y		$<4 \cdot 10^{-12}$	1.24
	^{235}U	$7.04(1) \cdot 10^8$ a	$1.0(3) \cdot 10^{19}$ a	$7.0(2) \cdot 10^{-9}$	1.86
^{232}Th	^{232}Th	$1.402(1) \cdot 10^{10}$ y	$1.22 \cdot 10^{21}$ y	$1.1 \cdot 10^{-9}$	2.13(20)

Примечание: $T_{1/2}$ – период полураспада; $T_{1/2(SF)}$ – период полураспада для процесса спонтанного деления; SF – выход спонтанного деления на один распад (%); n_{Abn} – количество нейтронов на одно спонтанное деление.

В работе были выполнена оценка гамма- и нейтронного излучений для радионуклидов из естественных радиоактивных цепочек распада ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th в образцах алюминия, титана, стекла, органического стекла с зеркальным покрытием и алюминиевого профиля. Определен активационный порог принятия решения g для проведения спектрометрических измерений фоновой активности радионуклидов из естественных радиоактивных цепочек распада ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th в энергетическом интервале от 50 до 1800 кэВ. Активационный порог принятия решения достигает своего минимума $g = 0.07$ при $E_\gamma = 180$ кэВ.

Разработана относительная спектрометрическая методика для определения абсолютной скорости распада и интенсивности спонтанного деления элементов из равновесных радиоактивных цепочек распада ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th в анализируемых образцах. Естественная радиоактивность, скорость спонтанного деления ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th и их дочерних радионуклидов в исследуемых образцах приведены в таблице 5.11. Ядерно-физические характеристики $^{238,235,234}\text{U}$, $^{230,234}\text{Th}$, $^{234,234\text{m}}\text{Pa}$ и удельная интенсивность нейтронного излучения для исследуемых образцов представлены в таблицах 5.14 и 5.15. Сделана оценка содержания $^{238,235,234}\text{U}$, $^{234,232}\text{Th}$, $^{234,234\text{m}}\text{Pa}$, ^{228}Ac , ^{224}Ra , ^{220}Rn , ^{212}Pb , ^{212}Bi (^{212}Po), ^{208}Tl в исследуемых образцах. Рассчитаны значения удельной интенсивности нейтронного излучения для исследуемых образцов.

Таблица 5.15 – Удельная интенсивность нейтронного излучения для исследуемых образцов

Цепь распада	Изотоп	$F_{fast} \text{ c}^{-1} \text{ г}^{-1}$				
		Al	стекло	Ti	Оргстекло	Al-й профиль
^{238}U	^{238}U	$3.6(8)10^{-9}$	$9.9(2)10^{-9}$	$6.3(4)10^{-10}$	$4.2(6)10^{-9}$	$3.0(4)10^{-8}$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$					
	^{234}Pa					
	^{234}U	$1.4(1)10^{-13}$	$2.1(2)10^{-13}$	$3.9(2)10^{-15}$	$1.3(1)10^{-13}$	$3.4(2)10^{-13}$
	^{230}Th	$<1.9 \cdot 10^{-14}$	$<4.4 \cdot 10^{-14}$	$<2.8 \cdot 10^{-15}$		$<6.3 \cdot 10^{-16}$
^{235}U	^{235}U	$1.7(1)10^{-14}$	$5(1)10^{-14}$	$3.0(7)10^{-15}$	$7.6(4)10^{-14}$	$5.0(2)10^{-14}$
^{232}Th	^{232}Th	$9.2(2)10^{-14}$	$4.9(8)10^{-14}$	$2.1(2)10^{-16}$		$1.3(1)10^{-14}$

Примечание: F_{fast} – удельная интенсивность нейтронов ($\text{c}^{-1} \text{ г}^{-1}$).

Результаты работы опубликованы в статье:

Zinovyev V.G.. Evaluation of Natural Radioactivity Levels for Structural Material Used in the Construction of the Neutrino Detector // WJNST. 2015. V. 5. P. 43–56.

5.4 Исследование естественной радиоактивности строительных материалов, используемых для создания нейтринного детектора

Для строительства лаборатории и нейтринного детектора следует использовать материалы, которые содержат как можно меньше естественных радиоактивных примесей. С этой целью были зарегистрированы спектры гамма-излучения разных строительных материалов, таких как шамотный кирпич, силикатный кирпич, жженный кирпич, пенобетон, керамогранитная плита. Спектры гамма-излучения естественных строительных материалов и интенсивность счета HPGe детектора даны на рисунке 5.31 и в таблице 5.16.

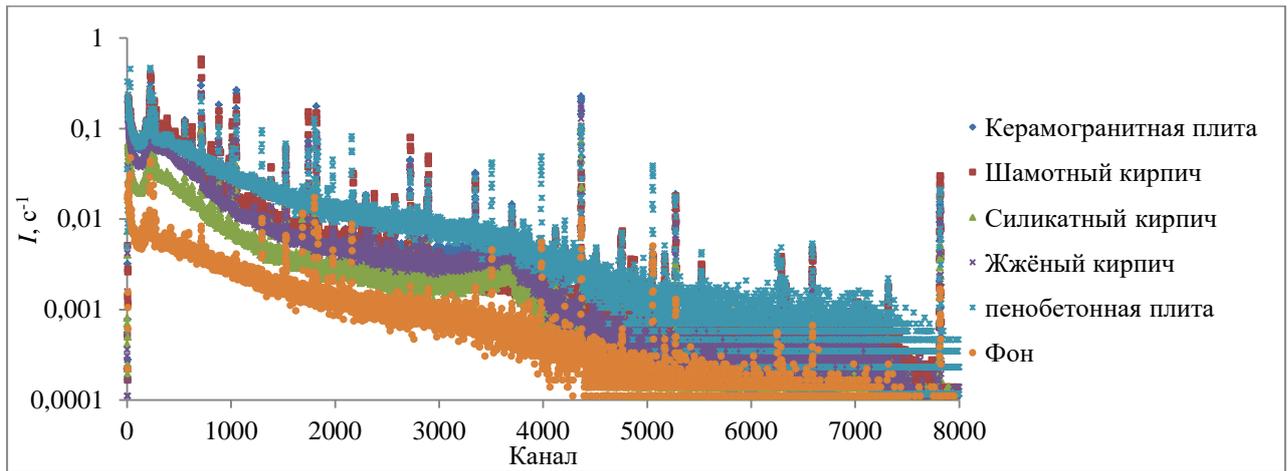


Рисунок 5.31 – Спектры естественного радиоактивного фона строительных материалов

Таблица 5.16 – Интенсивность счета, с^{-1} в спектре γ -излучения естественного радиоактивного фона строительных материалов. $1 < E_\gamma < 2800$ кэВ, вес образца 11 кг

	Керамогранитная плита	Шамотный кирпич	Силикатный кирпич	Жжёный кирпич	Пенобетон	Фон
Суммарный счет в спектре	89.55	95.604	32.28	61.43	113.07	10.01
Счет в спектре при вычтенном фоне	79.54	85.59	22.27	51.42	103.06	0
Кратность превышения интенсивности спектра образца над уровнем фона	7.95	8.56	2.23	5.14	10.3	

Большое количество фотоэлектронных умножителей в конструкции нейтринного детектора может привести к увеличению фона гамма-излучения из-за наличия ^{40}K в стекле ФЭУ. В качестве образца было взято стекло от ФЭУ-30 в количестве 100 г. Спектр фона гамма-излучения стекла был зарегистрирован детектором $\text{NaJ}(\text{Tl})$ 40×40 мм в защите из свинца марки С2 (10 см) в энергетическом интервале гамма-излучения от 50 до 2800 кэВ. Спектры стекла и фона свинцовой защиты приведены на рисунке 5.32.

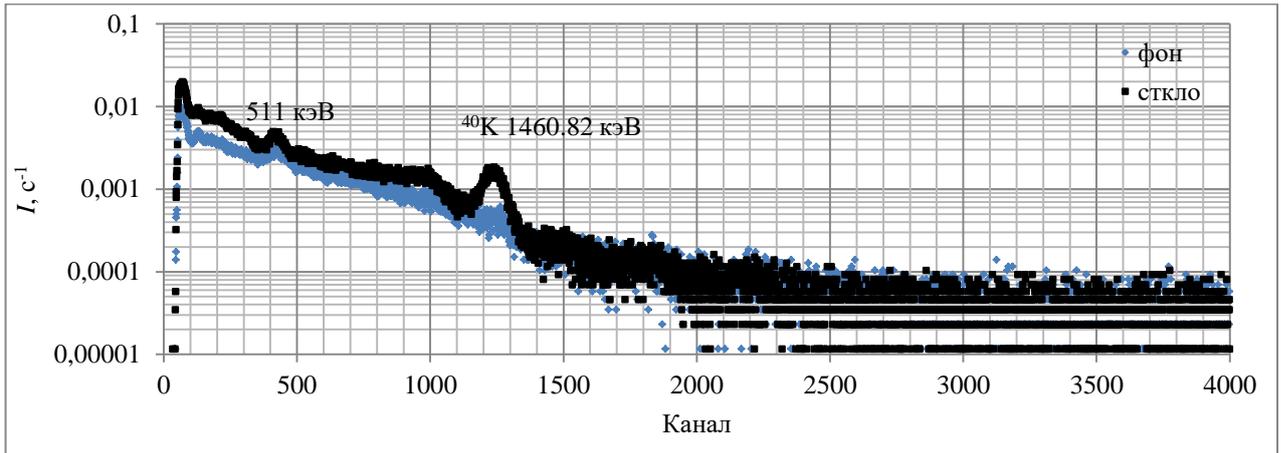


Рисунок 5.32 – Спектр γ -излучения стекла ФЭУ-30 и спектр фона γ -излучения, зарегистрированные в свинцовой защите (10 см) детектором NaJ(Tl) 40 × 40 мм

На рисунке 5.32 видны явно выраженные пики гамма-излучения с энергией 1460.82 кэВ изотопа ^{40}K , обладающего естественной радиоактивностью, а также пик аннигиляции 511 кэВ. Интегральный счет детектора при регистрации спектра стекла в ~ 2 раза больше, чем при регистрации фона, что хорошо видно из таблицы 5.17.

Таблица 5.17 – Интенсивность счета I (c^{-1}) в спектре стекла и фона защиты из свинца марки С2 толщиной 10 см. Детектор NaJ(Tl) 40 × 40 мм. Масса стекла 100 г

Суммируемые каналы	I, c^{-1}		
	Pb C2	Pb C2 + стекло	стекло
1–4051	2.51 ± 0.01	4.2 ± 0.2	1.74 ± 0.07
1050–4051	0.32 ± 0.01	0.45 ± 0.01	0.13 ± 0.01
1100–1400 (^{40}K)	0.115 ± 0.005	0.24 ± 0.01	0.12 ± 0.01

Активность ^{40}K и интенсивность его γ -излучения в стекле были рассчитаны по схемам распада, приведенным на рисунке 5.33.

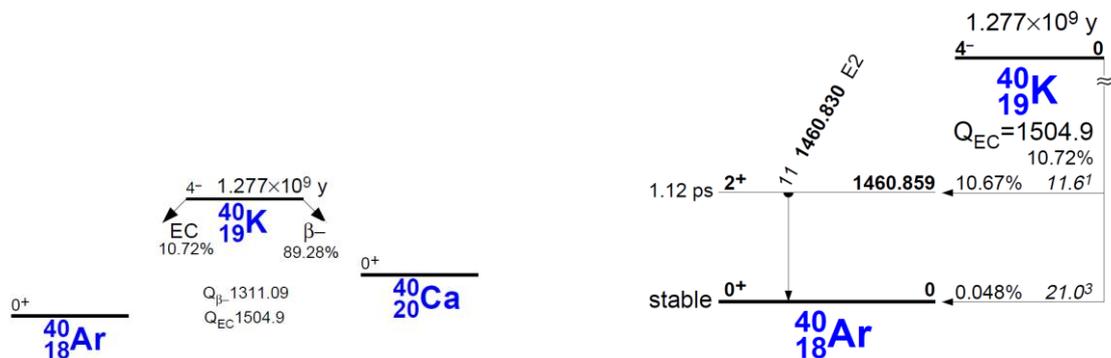


Рисунок 5.33 – Схема распада изотопа ^{40}K

Зависимость интенсивности гамма-излучения ^{40}K от концентрации K в стекле массой 1 кг приведена на рисунке 5.34. Поэтому необходимы ФЭУ из стекла, не содержащего калий.

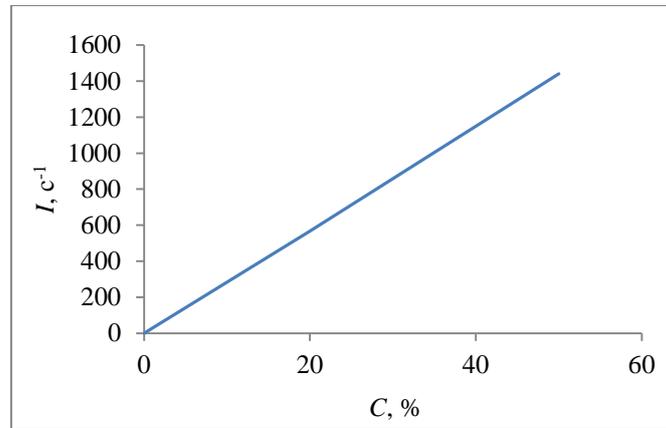
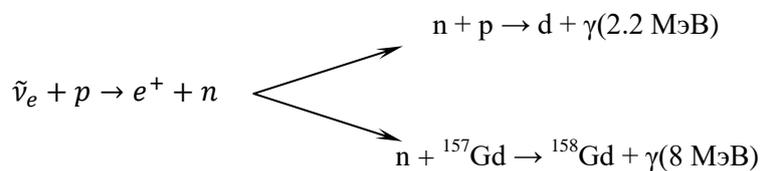


Рисунок 5.34 – Интенсивность γ излучения ^{40}K от содержания K_2O в 1 кг стекла

5.5 Нейтронно-радиационное исследование кинетики и термодинамики сорбции Gd на сорбенте C100 для создания мишени детектора электронных антинейтрино

Электронное антинейтрино регистрируют по реакции обратного бета-распада.



Детектор электронных антинейтрино состоит из мишени и детектора гамма-излучения. Сорбент C100 с нанесенным на него гадолинием предполагается использовать в качестве мишени детектора для регистрации продуктов реакции $\tilde{\nu}_e + p \rightarrow e^+ + n$.

Согласно модели Бойда [81] сорбция на ионообменных смолах – сложный и многостадийный процесс, который включает в себя механизмы внешней (пленочной) диффузии, внутренней (гелевой) диффузии. Механизм химической реакции также влияет на процесс сорбции. Механизмы диффузии являются последовательными этапами процесса сорбции, так что самый медленный из них является лимитирующей стадией процесса. Кинетика сорбции была исследована методом сорбции из ограниченного объема [169]. Основной задачей было выявить лимитирующую стадию на каждом этапе процесса сорбции в системе $\text{Gd}^{3+} - \text{C100}$ в H^+ форме. Нужно было выяснить, как влияют концентрация кислоты и температура на сорбционные свойства сорбента.

5.5.1 Эксперимент

Материалы. Сорбент гелиевого типа Purolite C100 H – сильнокислотный катионит в H^+ высокой обменной емкости. Матрица сорбента – сульфированный сополимер стирола, сшитый дивинилбензолом C_8H_8 . Концентрация C_8H_8 в полистироле 8 % масс. Функциональная SO_3^- группа, полная обменная емкость 1.8 мг-экв $л^{-1}$. Доля влаги 48–58 % масс. Диаметр зерна сорбента 0.5 мм. Максимальная рабочая температура 120 °С. Кислота солянокислая квалификации не хуже «х.ч.». Стандартные растворы Gd в H_2O и HCl готовили из $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ квалификацией «х.ч.».

Подготовка сорбента к работе. Товарный сорбент для набухания выдерживался сутки в дистиллированной воде. Перед использованием сорбент 1 час выдерживали в шестикратном объеме 4 М раствора HCl для перевода в Cl^- форму. Сорбент переносили в хроматографическую колонку и промывали дистиллированной водой до отсутствия положительной реакции элюата на Cl^- ионы раствором 0.1 М $AgNO_3$. Процесс сорбции на C100 описывается уравнением $n \cdot RSO_3^- H^+ + Me^{n+} = (RSO_3^-)_n Me + n \cdot H^+$.

Инструменты. Закрытый плутоний-бериллиевый источник быстрых нейтронов с радионуклидом ^{238}Pu ИБН-8-5. Плотность потока быстрых нейтронов $0.95 \cdot 10^7 (с \cdot 4\pi)^{-1}$. Водяной термализатор быстрых нейтронов толщиной 10 см. Спектр γ -излучения производства Canberra, USA: детектор GL2015R, относительная эффективность 15 %, ПШПВ 800 эВ по γ -излучению ^{57}Co с энергией 122.1 кэВ; МКА на 4096 каналов DSA100. Спектрометр рентгеновского излучения с полным отражением: SiLi детектор, эффективность регистрации 15 %, ПШПВ 250 эВ по XK_{α} 5.89 кэВ ^{55}Fe ; источник возбуждения – трубка рентгеновская БСВ27 с Мо анодом. Орбитальный шейкер DSR-2800D-N, частота вращения (встряхиваний) 40–240 об/мин. Термостат HAAKE DC10 производства TEC, Германия.

Исследование сорбции Gd^{3+} в системах $H_2O - C100$ и $HCl - C100$ проводили методом сорбции из ограниченного объема при неизменной температуре в статических условиях при постоянном перемешивании. В термостойкие химические стаканы на 0.5 л вливали 0.25 л раствора Gd^{3+} (C_{Gd} от 10 до 50 ммоль \cdot $л^{-1}$; C_{HCl} от 0 до 12 моль/л), вносили 5–50 г приготовленного сорбента. Постоянную температуру в процессе сорбции поддерживали с помощью водяной бани, размещенной на лабораторном шейкере (40 мин $^{-1}$). В течение суток через определенное время отбирали аликвоту жидкой фазы объемом 20 мкл для определения концентрации Gd^{3+} РФА методом. По изменению концентрации Gd^{3+} в жидкой фазе рассчитывали количество Gd^{3+} , сорбированного сорбентом.

Методы расчета. Сорбция Gd^{3+} на сорбенте C100 протекает в два последовательных этапа, по двум механизмам. На первом этапе пленочной диффузии процесс определяется

выравниванием концентрации Gd^{3+} в поверхностном диффузионном слое жидкости, покрывающем зерно сорбента. В этом случае процесс протекает за счет захвата Gd^{3+} функциональными SO_3^- группами на поверхности зерна сорбента. На втором этапе, когда все поверхностные SO_3^- группы заняты ионами Gd^{3+} , преобладающей становится гелевая диффузия в твердой фазе. Скорость гелевой диффузии много меньше, чем скорость пленочной диффузии [84]. Уравнение Бойда использовано для расчета константы скорости пленочной диффузии:

$$-\ln(1 - F) = B_p t, \quad (5.9)$$

где B_p – константа скорости пленочной диффузии, c^{-1} ; t – время контакта фаз, сек [82]. Величина $F = q_t/q_e$ – степень достижения равновесия; q_e и $q_t = (C_0 - C_t) \times V/m$ – количество Gd^{3+} на 1 грамм сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t , моль·г $^{-1}$; C_0 и C_t – исходная концентрации Gd^{3+} в жидкой фазе и в момент времени t , моль·л $^{-1}$; V – объем раствора, л; m – масса твердой фазы, г. Для пленочной диффузии график зависимости $\ln(1-F)$ от t линеен и величина B_p равна тангенсу угла наклона этого графика к оси абсцисс. Коэффициент пленочной диффузии Gd^{3+} D_p ($cm^2 \cdot c^{-1}$) рассчитывали по формуле [86]:

$$D_p = \frac{B_p r \delta C_r}{3 C_s}, \quad (5.10)$$

где r – радиус зерна сорбента, см; $\delta = 0.005$ – толщина поверхностного слоя жидкости на зерне сорбента [82], см; C_s и C_r – концентрации Gd^{3+} в жидкой и твердой фазе, моль·л $^{-1}$.

Вклад гелевой диффузии в процесс сорбции оценили по модели Бойда для гелевой диффузии [170], которая предполагает, что гелевая диффузия является лимитирующей стадией процесса. Для этого случая для сферических частиц сорбента величину F рассчитывали по формуле [81]

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-B_g t n^2), \quad (5.11)$$

где n – число членов ряда суммирования; t – время контакта фаз, с; $B_g = D_g \pi^2 / r^2$ – константа скорости гелевой (внутренней) диффузии, c^{-1} ; D_g – коэффициент гелевой (внутренней) диффузии, $cm^2 \cdot c^{-1}$. При малых t ряд в уравнении (5.11) сходится плохо, и для расчетов использовали приближенные формулы $F = \frac{6}{r_0} \sqrt{\frac{D_g t}{\pi}}$ или $F = \frac{6}{\pi^{3/2}} \sqrt{B_g t} = 1.08 \sqrt{B_g t}$ [171]. Эти

формулы описывают экспериментальные данные с ошибкой $\sim 3\%$ при $F \leq 0.05$ и с ошибкой $\sim 10\%$ при $F \leq 0.3$. Для значений $F > 0.3$ использовали формулу $F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_g t \pi^2}{r^2}\right)$ [170] или таблицы [169]. Если гелевая диффузия является лимитирующей стадией процесса, тогда графическое представление экспериментальных данных в координатах $B_g t$ от t должно быть линейным [87], и величину B_g рассчитывали как тангенс угла наклона этого графика к оси абсцисс. Величину D_g рассчитывали по формуле [83], [86]

$$D_g = B_g r^2 / \pi^2 \quad (5.12)$$

Как правило, при малых временах контакта фаз от 1 до 60 мин процесс протекает по механизму пленочной диффузии и зависимость $Bt - t$ не линейна. Нелинейный участок графика $Bt - t$ не использовали для расчета D_g . Для определения кинетических констант гелевой диффузии использовали модель Бхаскара [87]:

$$-\ln(1 - F) = 1.59 \left(\frac{6}{r}\right)^{1.3} (D_g t)^{0.65} \quad (5.13)$$

В модели Бхаскара экспериментальные данные представляли графически в координатах $\ln(1-F)$ от $t^{0.65}$; в этом случае величина D_g равна тангенсу угла наклона прямолинейного участка графика [170].

Химическая реакция комплексообразования между Gd^{3+} и функциональными $-SO_3^-$ группами сорбента может сильно влиять на кинетику процесса сорбции. Кинетические параметры хемосорбции определяли по моделям псевдопервого порядка в экспоненциальной $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ или линейной форме $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$, а также по модели псевдвторого порядка в линейной форме $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$ [172]. Где k_1 (c^{-1}) и k_2 ($Г \cdot ммоль^{-1} \cdot c^{-1}$) – константы скорости химической реакции, рассчитанные по моделям псевдопервого и псевдвторого порядка.

Для расчета константы скорости химической реакции k_1 и количество сорбата на один грамм сорбента в состоянии равновесия q_1 по модели псевдопервого порядка экспериментальные данные представляли в координатах $\ln(q_e - q_t)$ от t . Тогда k_1 равна тангенсу угла наклона прямолинейного участка графика, а q_1 пропорционально величине отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат. Для расчета k_2 и q_2 по модели псевдвторого порядка экспериментальные данные представляли в координатах t/q_t от t .

Тогда $q_2 = 1/\operatorname{tg}(\alpha)$, где α – угол наклона прямолинейного участка графика к оси абсцисс, а величина k_2 равна длине отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат.

Степень влияния химической реакции на процесс сорбции оценивали по величине изменения энергии активации суммарного диффузионного процесса $\Delta E_{a(i)}$ (кДж/моль). Величину $\Delta E_{a(i)}$ рассчитывали с помощью уравнения Аррениуса, записанного в линейной форме: $\ln k_{i(j)} = \ln k_{0(i)} - \Delta E_{a(i)}/(RT_{(j)})$ [173]. В уравнении Аррениуса: индекс $i = 1$ – модель псевдопервого порядка, $i = 2$ псевдвторого порядка; индекс j – номер эксперимента; $k_{i(j)}$ – константы скорости химической реакции ионного обмена; $T_{(j)}$ – температура системы (К); $R = 8.314463$ – универсальная газовая постоянная (Дж·моль⁻¹·К⁻¹). Для физической сорбции обычно ΔE_a изменяется от 4 до 40 кДж моль⁻¹. Энергия теплового движения молекул при $T = 293$ К составляет 4–5 кДж моль⁻¹. Если процесс сорбции лимитируется пленочной диффузией, величина ΔE_a обычно изменяется от 17 до 25 кДж моль⁻¹. Если процесс сорбции лимитируется гелевой диффузией, величина ΔE_a изменяется от 21 до 42 кДж моль⁻¹. Если процесс сорбции лимитируется химической реакцией, то величина ΔE_a равна энергии химической реакции и изменяется от 40 до 400 кДж моль⁻¹ и. [169].

Используя зависимость изменения равновесной константы сорбции от величины обратной абсолютной температуры и термодинамические уравнения (5.14), (5.15), определены термодинамические параметры процесса сорбции: изменение энтальпии (ΔH^0), изменение энтропии (ΔS^0), изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0) [174], [175]:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}, \quad (5.14)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (5.15)$$

$$K_d = \frac{C_r}{C_e} = \frac{q_e \rho}{C_e}, \quad (5.16)$$

где: K_d – коэффициент распределения или равновесная константа сорбции; V – объем раствора (мл); C_r и C_e – концентрации Gd^{3+} в состоянии равновесия в сорбенте и в растворе (мг·л⁻¹); m – масса смолы (г); T – температура системы (К); $R = 8,3145$ Дж·моль⁻¹ К⁻¹ – универсальная газовая постоянная. Классификация процессов по величине теплоты сорбции ($-\Delta H$, кДж/моль). Если $-\Delta H > 100$, протекает необратимая химическая реакция с образованием ковалентных связей. Если $-\Delta H < 100$, протекает обратимая химическая реакция за счет молекулярных взаимодействий и водородных связей и др. [176]. Эффективность извлечения сорбентом Gd^{3+} (% масс) из раствора рассчитывали по формуле:

$$E_{rem} = \frac{c_0 - c_s}{c_0} \cdot 100 \% \quad (5.17)$$

5.5.2. Результаты измерений

5.5.2.1 Кинетика сорбции Gd^{3+} сорбентом С100 водных и солянокислых растворов

Влияние массы сорбента в системах С100 – НСl и С100 – Н₂О на кинетику сорбции Gd^{3+} . Коэффициент распределения Gd^{3+} от концентрации НСl ($C_{НСl}$) в системе С100 – НСl измеряли в статических условиях при постоянной температуре (рисунок 5.35). Увеличение $C_{НСl}$ от 0 до 9.7 моль·л⁻¹ уменьшает коэффициент распределения Gd^{3+} от 2800 до 50. Зависимость коэффициента распределения Gd^{3+} от $C_{НСl}$ на рисунке 5.35 показывает, что самое большое значение коэффициента распределения получается при сорбции из нейтрального раствора. Поэтому системе С100 – Н₂О было уделено особое внимание. Метод сорбции из ограниченного объема в статических условиях при постоянной температуре использовали для определения полной статической обменной емкости сорбента (мг·г⁻¹) и для исследования кинетики ионного обмена по кинетическим кривым массопереноса ионов (рисунок 5.36).

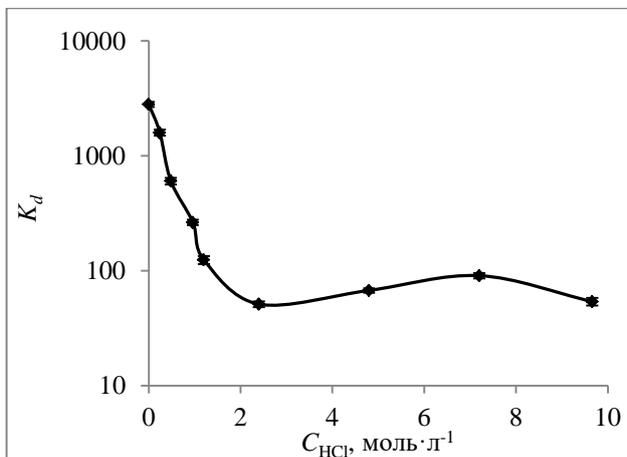


Рисунок 5.35 – Изменение коэффициента распределения Gd^{3+} от концентрации НСl в системе С100 – НСl

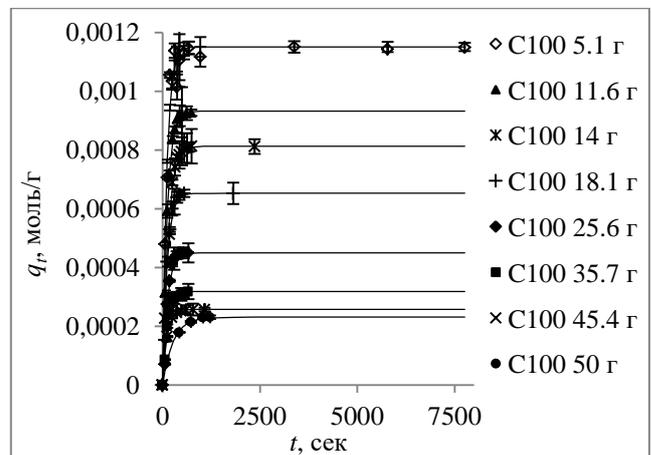


Рисунок 5.36 – Кинетические кривые сорбции Gd^{3+} в системе С100 – Н₂О при разных значениях массы сорбента

Условия, выбранные для проведения эксперимента, показаны в таблице 5.18. В таблице 5.18 приняты обозначения: T – температура системы; V – объем раствора; $C_{0(Gd)}$ – начальная концентрация гадолиния в жидкой фазе, $m_{С100}$ – масса С100 в системе.

Таблица 5.18 – Условия проведения эксперимента по оценке влияния количества сорбента m_{C100} на степень извлечения гадолиния из раствора. $V = 0.25$ л, $T = 293$ К

m_{C100} , мг	5100	6500	7500	8900	11600	14300	18100	25600	35700	45400	5000
$C_0(\text{Gd})$, мг/л	6700	7300	7200	7200	7300	7300	7500	7300	7200	7400	7300
$C_0(\text{Gd})$, ммоль/л	0.0429	0.0464	0.0458	0.0455	0.0466	0.0467	0.0474	0.0461	0.0457	0.0468	0.0462

Кинетические кривые на рисунке 5.36 показывают, что на начальном этапе сорбции в течение первых 5–10 минут процесс протекает интенсивно. Поэтому начальный этап процесса, скорее всего, связан с пленочной диффузией. На рисунке 5.36 линиями показаны результаты расчета по модели псевдопервого порядка.

Степень извлечения Gd^{3+} из раствора E_{rem} растет, а масса Gd^{3+} на 1 г сорбента в состоянии равновесия q_e падает, если количество смолы в системе растет (рисунок 5.37).

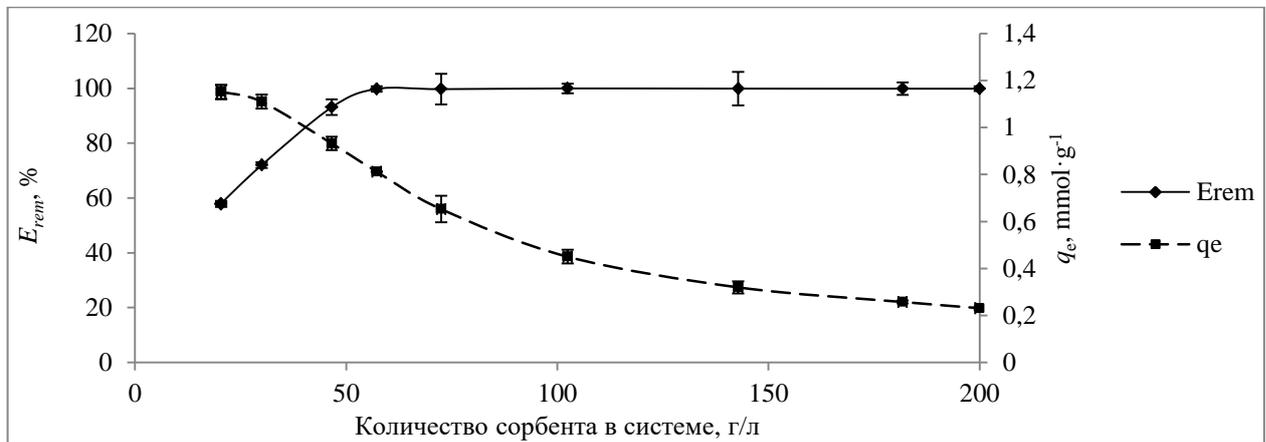


Рисунок 5.37 – Влияние массы сорбента на степень извлечения Gd^{3+} из раствора $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в H_2O (◆) и на равновесную концентрацию Gd^{3+} на C100 (■):

$$C_{0(\text{Gd})} = 0.045 \text{ ммоль} \cdot \text{мл}^{-1}, V = 250 \text{ мл}$$

При фиксированной исходной концентрации гадолиния в растворе, с ростом массы сорбента в системе равновесная концентрация гадолиния в жидкой фазе уменьшается. Основной вывод из рисунка 5.37: для количественного извлечения 7.4 г гадолиния из 1 л раствора, концентрацией $47 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, требуется 57 г сорбента C100.

Влияние концентрации HCl в жидкой фазе на время полуобмена $t_{1/2}$ и на степень достижения равновесия F . Зависимости степени достижения равновесия F от времени контакта фаз в процессе сорбции Gd^{3+} на сорбенте C100 из растворов $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в H_2O и растворах HCl даны на рисунке 5.38. Графики зависимости F от t на рисунке 5.38 для процессов сорбции Gd^{3+} на сорбенте C100 из H_2O или HCl имеют разную форму, что говорит о том, что механизм ионного обмена в этих системах не идентичны. Время полуобмена, $t_{1/2}$ (сек) определяли графически по зависимости F от t на рисунке 5.38 как интервал времени, по

истечении которого степень достижения равновесия F становится равной 0.5. Сорбция Gd^{3+} на сорбенте С100 из раствора $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в H_2O протекает достаточно интенсивно особенно на начальной стадии процесса. Примерно через 3 мин процесс начинает замедляться и через 0.5 ч в системе устанавливается равновесие. Установлено, что при начальной концентрации гадолиния в растворе $0.046 \text{ ммоль} \cdot \text{мл}^{-1}$ время полуобмена при сорбции из нейтрального равно $t_{1/2} = 90 \pm 10 \text{ с}$, а из солянокислого раствора с концентрацией $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ время полуобмена равно $t_{1/2} = 130 \pm 10 \text{ с}$. Вероятно, это связано с тем, что избыток положительных ионов водорода в солянокислом растворе препятствует образованию ковалентных связей между ионами гадолиния и функциональными SO_3^- группами сорбента.

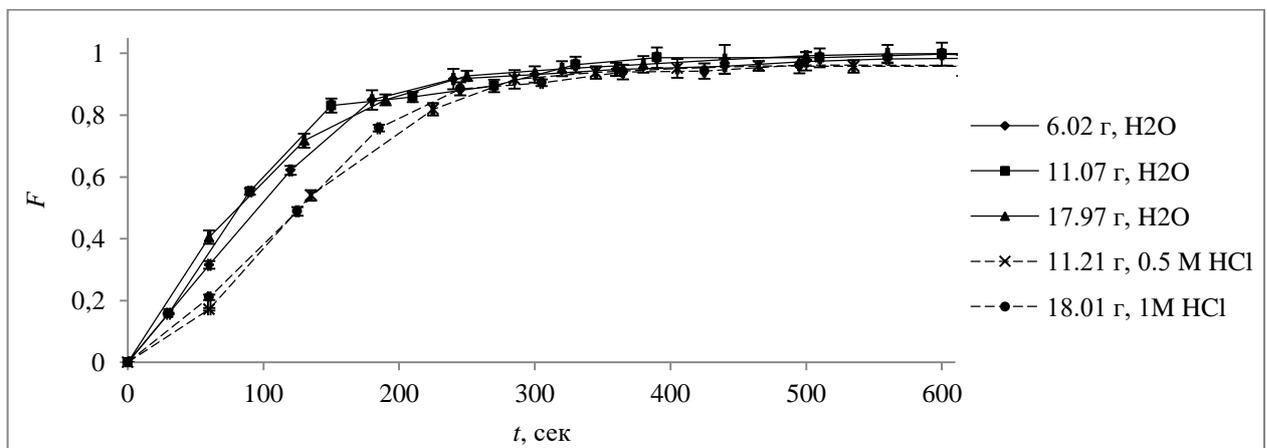


Рисунок 5.38 – Влияние C_{HCl} на $t_{1/2}$. $V = 250 \text{ мл}$; $C_{0(Gd)} = 0.046 \text{ ммоль} \cdot \text{мл}^{-1}$; $T = 296 \text{ К}$

Диффузионная кинетическая модель сорбции Вебера и Морриса (Weber and Morris). Для исследования ионообменных процессов в сорбционных системах использовали эмпирическую формулу: $q_t = kt^{0.5} + A$ [177], [178]. Где k – константа скорости сорбционного процесса ($\text{моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{сек}^{-0.5}$); A – отрезок, отсекаемый на оси ординат ($\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$) графиком, построенным по экспериментальным данным в координатах q_t от $t^{0.5}$ (рисунок 5.39). Если сорбция в ионообменной системе определена одним процессом, например гелевой диффузией, то график представляет собой прямую линию и проходит через начало координат. Обычно сорбция обусловлена двумя последовательно протекающими процессами – пленочной и гелевой диффузией. В этом случае график, построенный по экспериментальным данным в координатах q_t от $t^{0.5}$, можно представить в виде двух прямолинейных участков [179]. Если первый участок отсекает от оси ординат отрезок A , то процесс лимитируется пленочной диффузией. Величина отрезка A пропорциональна толщине поверхностного слоя жидкости на поверхности зерна сорбента. Второй линейный участок соответствует процессу, который лимитируется гелевой диффузией [180].

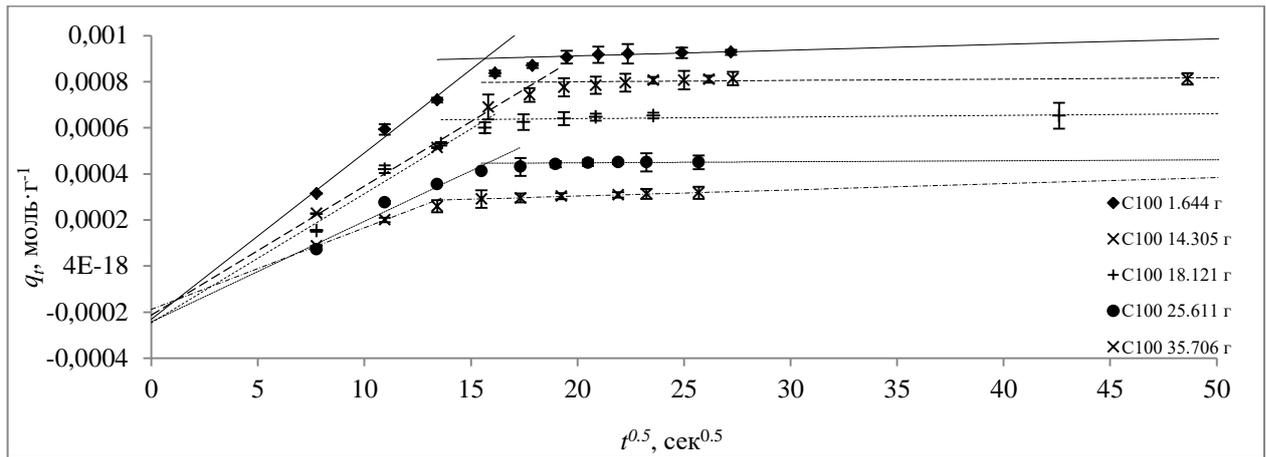


Рисунок 5.39 – Кинетическая модель Вебера и Морриса сорбции гадолиния на С100 в H^+ форме из раствора $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в воде. $t = 21 \text{ }^\circ C$, $V = 250 \text{ мл}$ и $C_{0(Gd)} = 0.046 \text{ ммоль} \cdot \text{мл}^{-1}$

Установлено, что рост температуры, при которой протекает процесс сорбции, от 295 до 323 К приводит к увеличению длины отрезка A от 0.39 до 0.57 $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Возможно, этот эффект связан с незначительным ростом толщины слоя жидкости на поверхности зерна сорбента и незначительным уменьшением вероятности пленочной диффузии.

Исследование кинетики ионообменных процессов с помощью модели Бойда. Модель Бойда для пленочной диффузии предполагает, что на начальной стадии диффузия Gd^{3+} через поверхностный слой жидкости, покрывающий зерно сорбента, является лимитирующей стадией процесса сорбции. В исследованиях сорбции Gd^{3+} на сорбенте С100 в H^+ форме из раствора $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в H_2O согласно уравнению Бойда для пленочной диффузии $-\ln(1-F) = B_p \cdot t$ экспериментальные данные, представленные графически в координатах $-\ln(1-F)$ от t на начальной стадии процесса, должны представлять собой линейную зависимость, если процесс лимитируется пленочной диффузией (рисунок 5.40).

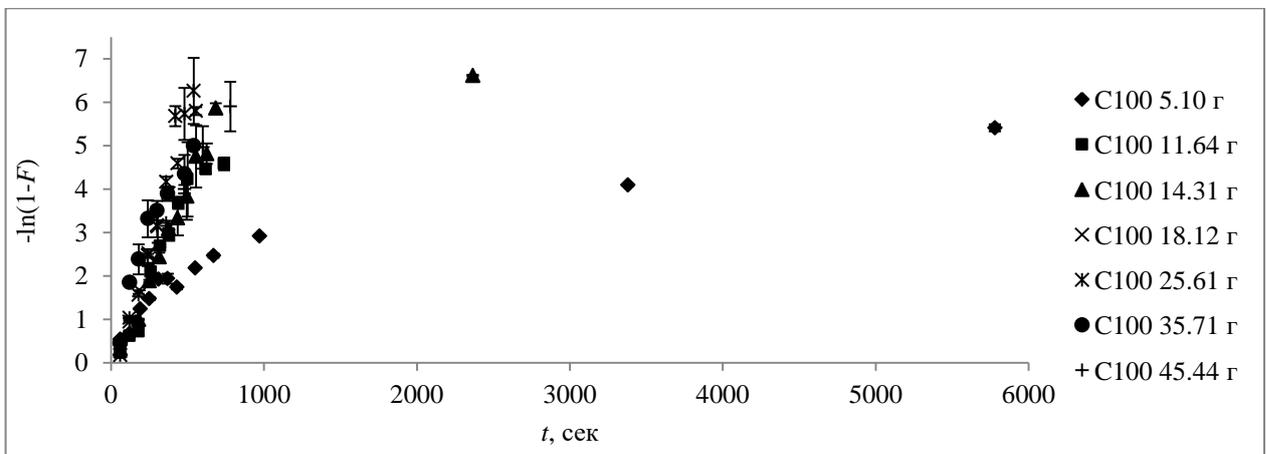


Рисунок 5.40 – Кинетические кривые сорбции Gd^{3+} в системе С100 в H^+ форме – H_2O .

$$R = 0.25 \text{ мм}; V = 0.25 \text{ л}; t = 23 \text{ }^\circ C; C_{0(Gd)} = 0.0467 \text{ ммоль} \cdot \text{мл}^{-1}$$

По кинетическим кривым массопереноса ионов на рисунке 5.40 установлено, что при времени контакта фаз менее 5 минут зависимость $-\ln(1-F)$ от t представляет собой прямолинейный отрезок. При более длительном контакте фаз эти зависимости становятся нелинейными. Следовательно, при времени контакта фаз более 5 минут все поверхностные функциональные группы насыщены гадолинием и процесс сорбции переходит в стадию внутренней, гелевой диффузии. Также рисунок показывает, что при равном объеме жидкой фазы и начальной концентрации Gd^{3+} в растворе уменьшение массы сорбента в системе приводит к более быстрому достижению равновесия.

Константу скорости пленочной диффузии рассчитывали по тангенсу угла наклона прямолинейного участка графика, а коэффициент D_p по формуле (5.10). Результаты измерений представлены в таблице 5.19. Поскольку пленочная диффузия является одной из лимитирующих стадий процесса, можно предположить, что сорбция протекает по механизму образования ковалентных связей между ионами Gd и функциональными $-SO_3^-$ группами.

Таблица 5.19 – Результаты исследования пленочной диффузии Gd^{3+} в ионообменной системе $C100H^+ - H_2O$. $V = 0.25$ л, $r = 0.25$ мм, $C_{0(Gd)} = 0.0467$ ммоль·мл⁻¹, $T = 296$ К

m_{C100}, Γ	$B_p \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	K_d	$q_e \cdot 10^{-4}, \text{моль} \cdot \Gamma^{-1}$	$D_p \cdot 10^{-4}, \text{см}^2 \text{с}^{-1}$	R^2
5.1	11.6	59.0±1	11.5±0.1	1.1±0.2	0.96
11.6	9.6	290±10	9.3±0.3	0.93±0.01	0.98
14.3	10.5	770±50	8.12±0.03	1.01±0.03	0.99
18.1	11.5	1050±90	6.5±0.5	1.1±0.1	0.99
25.6	12.5	900±100	4.5±0.5	1.2±0.2	0.99
35.7	12.7	770±60	3.2±0.3	1.2±0.1	0.96
45.4	12.3	1000±60	2.6±0.1	1.19±0.03	0.99
50	12.2	780±70	2.3±0.1	1.18±0.03	0.96

Если правую и левую части формулы 5.12 помножить на время контакта фаз t , тогда его можно представить в виде $B_g t = D_g \pi^2 \cdot t / r^2$. При исследовании гелевой диффузии экспериментальные данные, представленные в координатах $B_g t$ от t , должны представлять собой прямолинейную зависимость. Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс пропорционален коэффициенту гелевой диффузии D_g . Экспериментальные данные на рисунке 5.41 показывают, что спустя 500 секунд от начала процесса сорбции эти графики становятся прямолинейными. Аналогичные результаты были получены при исследовании гелевой диффузии с помощью модели Бхаскара [87] по экспериментальным данным, построенным в координатах $-\ln(1-F)$ от $t^{0.65}$ (рисунок 5.42).

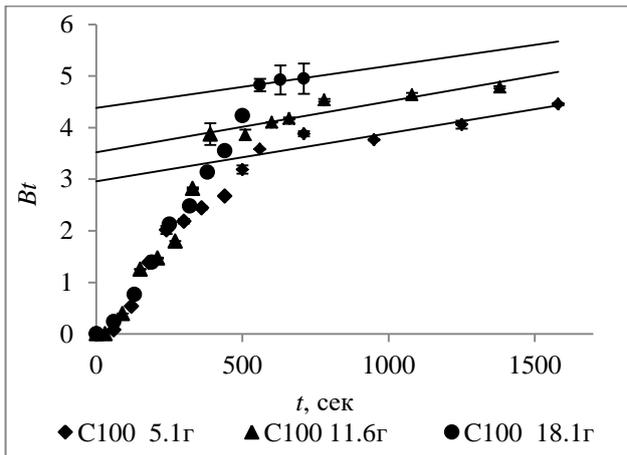


Рисунок 5.41 – Графики Бойда для гелевой диффузии Gd^{3+} в системе С100 в H^+ форме – H_2O . $V = 0.25$ л; $r = 0.25$ мм; $C_{0(Gd)} = 0.046$ ммоль·мл⁻¹

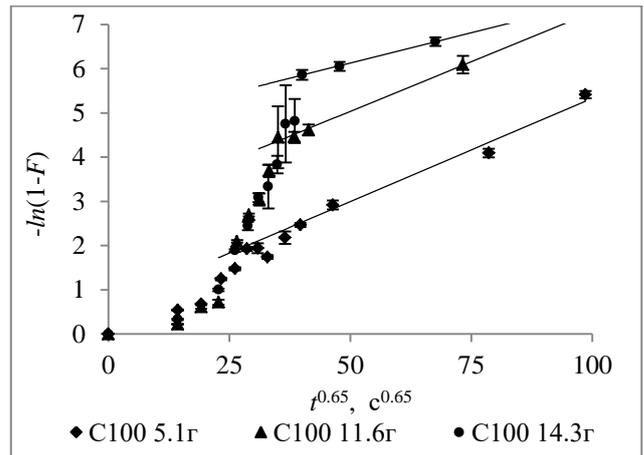


Рисунок 5.42 – Модель Бхаскара для процесса сорбции Gd^{3+} в системе С100 – H_2O . $V = 0.25$ л; $r = 0.25$ мм; $C_{0(Gd)} = 0.047$ ммоль·мл⁻¹

Установлено что сорбция Gd^{3+} из ограниченного объема в статических условиях при постоянной температуре в системе С100 в H^+ форме – H_2O описывается моделями Бойда и Бхаскара для гелевой диффузии при времени контакта фаз более 500 секунд. По модели Бойда $B_g = (9 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $D_g = (6 \pm 1) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а по модели Бхаскара $D_g = (6 \pm 2) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $B_g = (10 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Прямолинейные участки графиков на рисунках 5.41 и 5.42 не проходят через начало координат. Это указывает на то, что процесс протекает не только по механизму гелевой диффузии, но и пленочная диффузия также участвует в процессе сорбции.

Исследование кинетики сорбции в солянокислых растворах. Установлено что при сорбции Gd^{3+} в системе С100 в H^+ форме – HCl величина q_e уменьшается с ростом концентрации соляной кислоты (рисунок 5.43).

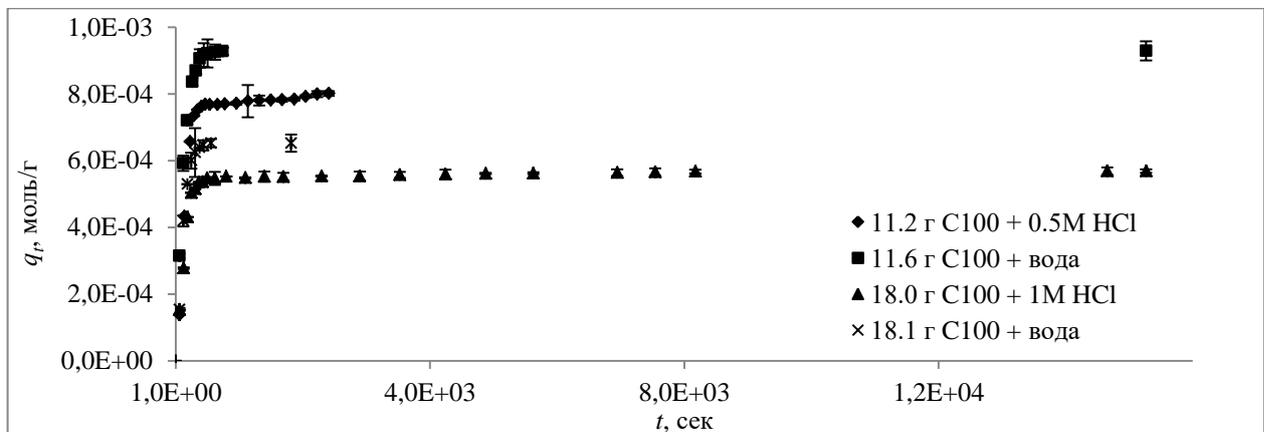


Рисунок 5.43 – Влияние концентрации HCl на кинетику сорбцию Gd^{3+} в системе С100 – HCl . $C_{0(Gd)} = 0.046$ ммоль·мл⁻¹; $V = 0.25$ л; $r = 0.25$ мм

Исследования сорбции Gd^{3+} на сорбенте С100 в H^+ форме из растворов $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в H_2O и HCl показали, что все системы имеют лимитирующую стадию пленочной диффузии. Кинетические кривые массопереноса Gd^{3+} , построенные в координатах $-\ln(1-F)$, от времени контакта фаз на начальной стадии процесса имеют прямолинейный участок. Из рисунка 5.44 видно что, с ростом концентрации HCl тангенс угла наклона прямолинейного участка графика к оси абсцисс уменьшается, а следовательно, уменьшается скорость пленочной диффузии и растет влияние гелевой диффузии.

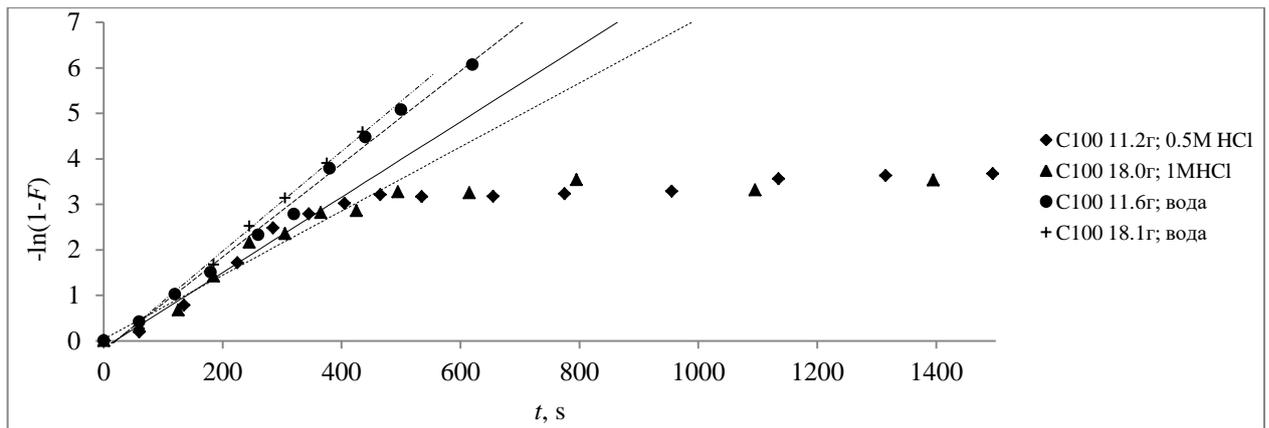


Рисунок 5.44 – Кинетические кривые пленочной диффузии Gd^{3+} в системах С100 – H_2O и С100 – HCl сорбент в H^+ форме. $V = 0.25$ л; $r = 0.25$ мм; $C_{0(Gd)} = 0.047$ ммоль·мл $^{-1}$

Для оценки параметров гелевой диффузии Gd^{3+} в системах С100 – H_2O и С100 – HCl сорбент в H^+ форме, экспериментальные данные были графически представлены в координатах Bt от t . Установлено, что при времени контакта фаз более 300 секунд с ростом концентрации HCl тангенсы углов наклона прямолинейных участков графиков на рисунке 5.45 уменьшаются, а с ними уменьшается и величина константы скорости гелевой диффузии.

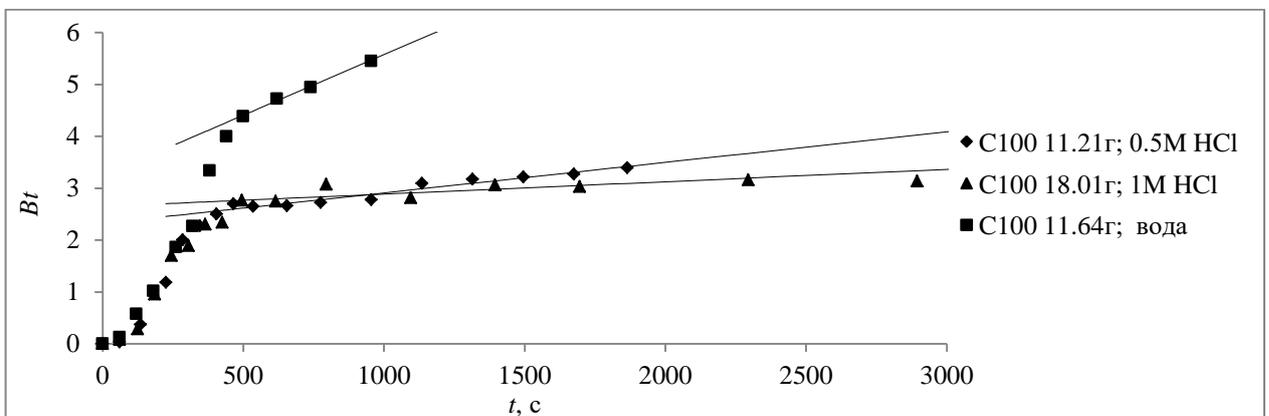


Рисунок 5.45 – Кинетические кривые массопереноса гадолиния в системах С100 – H_2O и С100 – HCl на сорбенте в H^+ форме. $V = 0.25$ л; $r = 0.25$ мм; $C_{0(Gd)} = 0.047$ ммоль·мл $^{-1}$

Экспериментально измеренные кинетические константы сорбции Gd^{3+} в системах С100 – H_2O и С100 – HCl на сорбенте в H^+ форме показали, что при сорбции из солянокислых растворов значения B_p , D_p , B_g и D_g меньше, чем при сорбции из водных растворов, и уменьшаются с увеличением концентрации HCl (рисунки 5.44, 5.45, таблица 5.20). Такой эффект скорее всего связан с конкурентным связыванием Gd^{3+} и H^+ на функциональных группах сорбента.

Таблица 5.20 – Кинетические константы сорбции Gd^{3+} на С100 в H^+ форме из H_2O и растворов HCl . $V = 0.25$ л; $r = 0.25$ мм; $\delta = 0.05$ мм; $C_{0(Gd)} = 0.047$ ммоль·мл $^{-1}$; $T = 293$ К

Жидкая фаза	m_{C100} , г	$C_{0(Gd)}$, моль мл $^{-1}$	$B_p \cdot 10^{-3}$, с $^{-1}$	$D_p \cdot 10^{-4}$, см $^2 \cdot$ с $^{-1}$	R^2	$B_g \cdot 10^{-4}$, с $^{-1}$	$D_g \cdot 10^{-8}$, см $^2 \cdot$ с $^{-1}$	R^2
1 М HCl	18.0	$47 \cdot 10^{-6}$	7.0	0.4	0.96	2.4	1.5	0.97
0.5 М HCl	11.2	$46 \cdot 10^{-6}$	8.3	0.3	0.98	5.9	3.7	0.95
вода	11.6	$47 \cdot 10^{-6}$	11.5	1.2	0.99	9.9	6.2	0.98
вода	18.1	$47 \cdot 10^{-6}$	11.0	1.6	0.99	8.2	5.2	0.99

Оценка вклада химической реакции в процесс сорбции Gd^{3+} на С100 из растворов $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в HCl и H_2O . Для оценки вклада химической реакции в процесс сорбции, для определения того, лимитирует ли химическая реакция процесс сорбции, и для определения константы скорости химической реакции использовали модель псевдопервого порядка в форме уравнения Лагергрена $\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303$. Экспериментальные данные представили графически в координатах $\lg(q_e - q_t)$ от времени контакта фаз (рисунок 5.46). Если зависимость $\lg(q_e - q_t)$ от t линейна, то химическая реакция участвует в процессе сорбции, а тангенс угла наклона графика к оси абсцисс пропорционален константе скорости химической реакции по модели псевдопервого порядка k_1 (с $^{-1}$).

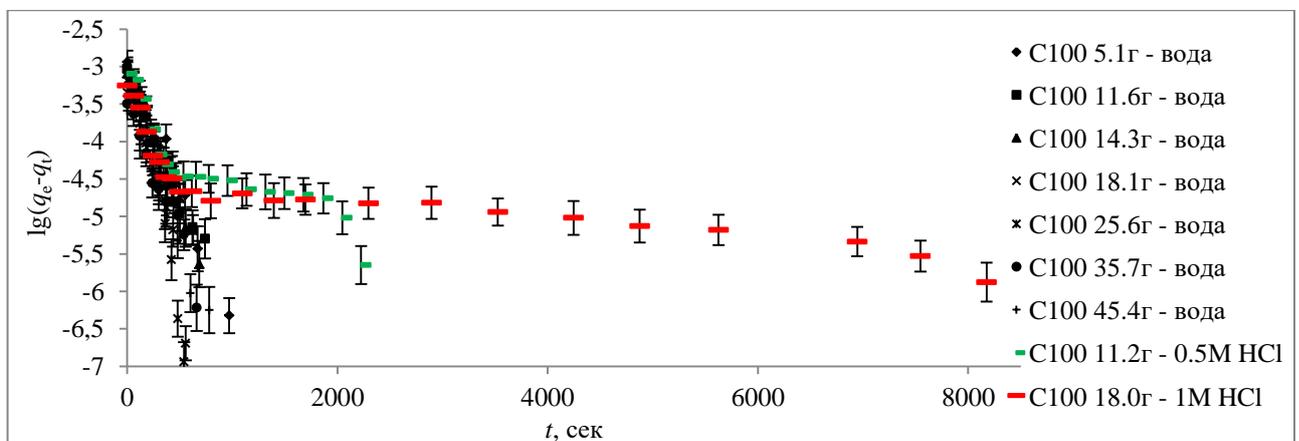


Рисунок 5.46 – Модель кинетики химической реакции псевдопервого порядка. Сорбция Gd^{3+} в системе С100 – H_2O и С100 – HCl . $V = 0.25$ л; $r = 0.25$ мм; $C_{0(Gd)} = 0.047$ ммоль·мл $^{-1}$

Установлено, что при времени контакта фаз t_{pc} менее 500 секунд экспериментальные данные на рисунке 5.46 представляют собой линейную зависимость. При увеличении времени контакта фаз графики становятся нелинейными. Нелинейность проявляется особенно сильно при увеличении концентрации соляной кислоты в жидкой фазе. Поскольку на начальном этапе сорбции Gd^{3+} на C100 из раствора $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в HCl и H_2O экспериментальные данные описываются моделью псевдопервого порядка с $R = 0.81-0.99$, то химическая реакция вместе с диффузией участвует в процессе сорбции [181]. Проявление нелинейности кинетических кривых сорбции Gd^{3+} в системе C100 – HCl, построенных в координатах $\lg(q_e - q_t)$ от t , скорее всего связано с «сорбат – сорбатными» взаимодействиями и образованием ионных ассоциатов в смоле.

На рисунке 5.47 даны результаты моделирования процесса сорбции Gd^{3+} на C100 из H_2O и из растворов HCl моделью псевдovторого порядка в линейной форме $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$ [172]. Для обеих систем C100 – H_2O и C100 – HCl во всем диапазоне времен контакта фаз экспериментальные данные хорошо описываются прямолинейными зависимостями. Этот факт подтверждает участие химической реакции в процессе сорбции [182], [183]. Кинетические константы сорбции, экспериментально измеренные и рассчитанные в процессе моделирования экспериментальных данных моделями псевдопервого и псевдovторого порядка, представлены в таблице 5.20.

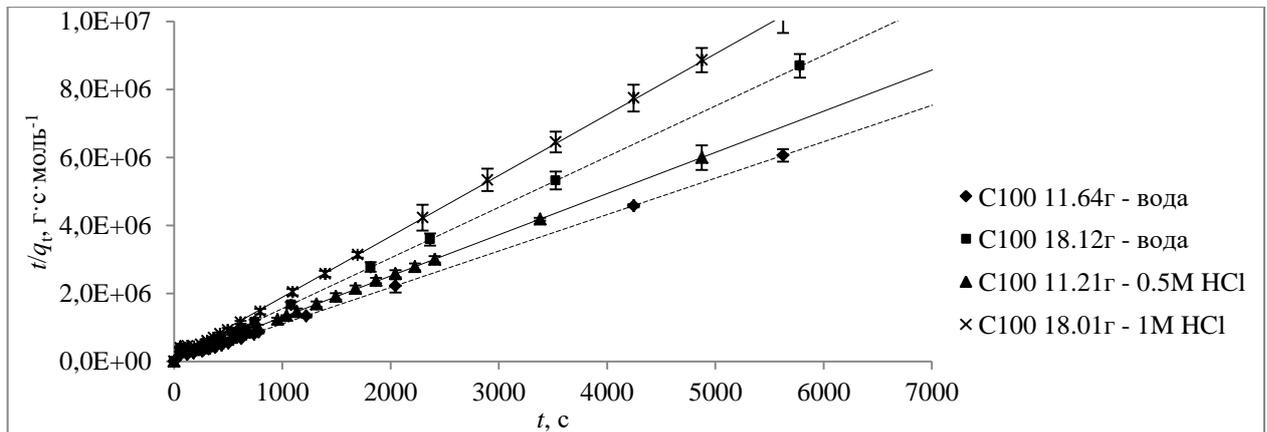


Рисунок 5.47 – Кинетика псевдovторого порядка сорбции Gd^{3+} на C100. $V = 0.25$ л; $r = 0.25$ мм; $C_{0(Gd)} = 0.047$ ммоль·л⁻¹

При моделировании экспериментальных данных моделями псевдопервого и псевдovторого порядка получаются большие коэффициенты детерминации (R^2), особенно по модели второго порядка. Однако значения q_1 значительно хуже совпадает с q_e , чем значение q_2 . Как показывают данные из таблицы 5.21, модель псевдovторого порядка лучше

описывает экспериментальные данные. Применение обеих моделей к экспериментальным данным показало, что химическая реакция ионного обмена участвует в процессе сорбции и является реакцией второго порядка, когда сорбат и сорбент взаимодействуют между собой в соотношении 1:3 [184], [185].

Экспериментальные данные, представленные на рисунках 5.46 и 5.47, показали, что модель псевдопервого порядка удовлетворительно описывает процесс сорбции Gd^{3+} в системах С100 – H_2O и С100 – HCl только на начальном этапе сорбции, в пределах первых 10 минут. При увеличении времени контакта фаз экспериментальные данные плохо согласуются с моделью, особенно при увеличении концентрации кислоты в системе С100 – HCl . Модель псевдвторого порядка (прямые линии на рисунке 5.47), напротив, хорошо согласуется с экспериментальными данными (точки на рисунке 5.47) в пределах всех времен контакта фаз. Данные в таблице 5.21 показывают, что k_1 , k_2 , степень извлечения E_{rem} гадолиния из раствора увеличиваются, а $\tau_{1/2}$ уменьшается с увеличением концентрации кислоты в системе С100 – HCl сорбент в H^+ форме.

Химическая реакция участвует в процессе сорбции гадолиния на сорбенте, поскольку модели псевдопервого и второго порядка описывают процесс. Однако в эксперименте наблюдаются незначительные изменения величин констант скорости химической реакции ионного обмена по моделям псевдопервого и второго порядка (таблица 5.21), а это означает, что химическая реакция не является лимитирующей стадией процесса.

Таблица 5.21 – Кинетические константы сорбции Gd^{3+} в ионообменных системах С100 – HCl и С100 – H₂O. $V = 0.25$ л, $r = 0.25$ мм, $C_{0(Gd)} = 0.046$ ммоль·мл⁻¹, $T = 298$ К

Экспериментальные данные				Модель псевдопервого порядка			Модель псевдовторого порядка				
m_{C100} , г	$q_e \cdot 10^{-4}$, моль г ⁻¹	$\tau_{1/2}$, мин	E_{rem} , %	Жидкая фаза	$k_1 \cdot 10^{-4}$, с ⁻¹	R_1^2	$q_1 \cdot 10^{-4}$, моль г ⁻¹	$\tau_{1/2}$, мин	k_2 , г моль ⁻¹ с ⁻¹	R_2^2	$q_2 \cdot 10^{-4}$, моль г ⁻¹
5.1	11.5±0.2	1.52	54.6±0.1	H ₂ O	77	0.81	8.3	1.5	29.8	0.99	11.5
11.6	9.3±0.3	1.55	93.1±0.1	H ₂ O	77	0.96	7.7	1.5	35.8	0.99	9.3
14.3	8.1±0.9	1.78	99.8±0.2	H ₂ O	85	0.99	10.1	1.37	24.4	0.99	8.4
18.1	6.5±0.6	1.8	99.7±0.3	H ₂ O	110	0.99	8.2	1.05	46.6	0.99	6.8
25.6	4.5±0.6	1.9	99.5±0.3	H ₂ O	116	0.98	6.3	1	39.9	0.99	4.7
35.7	3.2±0.5	1.8	99.8±0.5	H ₂ O	85	0.96	6.3	1.37	59.5	0.96	3.5
45.4	2.6±0.1	1.95	99.9±0.6	H ₂ O	82	0.98	2.2	1.42	77.1	0.99	2.7
50.0	2.3±0.1	1.87	99.9±0.9	H ₂ O	85	0.96	9.7	1.35	72.0	0.99	2.4
11.2	8.0±0.1	2.15	77.9±0.1	0.5M HCl	68	0.94	7.6	1.7	16.5	0.99	8.3
18.0	5.7±0.1	2.13	86.9±0.6	1M HCl	60	0.96	4.5	1.93	31.1	0.99	5.6

Примечание: R^2 – коэффициент детерминации или доля дисперсии зависимой переменной, объясняемая моделью; m_{C100} – количество сорбента в системе (г); k_1 (с⁻¹) и k_2 (г·моль⁻¹·с⁻¹) – константы скорости хемосорбции по моделям псевдопервого и псевдовторого порядка; q_1 , q_2 и q_e – количество Gd^{3+} на единицу массы сорбента С100 в состоянии равновесия, рассчитанные по модели псевдопервого порядка, псевдовторого порядка и определенные экспериментально (моль г⁻¹); E_{rem} – эффективность сорбции (% масс); $\tau_{1/2}$ – время полуобмена (мин).

5.5.2.2. Термодинамика массопереноса ионов Gd^{3+} в системе С100 – H_2O

Термодинамику массопереноса Gd^{3+} в ионообменной системе С100 – H_2O сорбент в H^+ форме исследовали по кинетическим кривым, измеренным при разной температуре. Для этой цели в четыре стакана на 500 мл внесли по 18 граммов готового сорбента, добавили 250 мл раствора $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в дистиллированной воде, исходная концентрация Gd^{3+} в растворе $46 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$. Процесс сорбции провели при температурах: 30, 37, 42, 50 °С. Графики Бойда для пленочной и гелевой диффузии на рисунках 5.48 и 5.49 демонстрируют зависимость тангенса угла наклона прямолинейных участков от температуры, при которой проводился процесс сорбции. Установлено, что B_p , B_g , k_1 и k_2 растут с увеличением температуры (таблица 5.22).

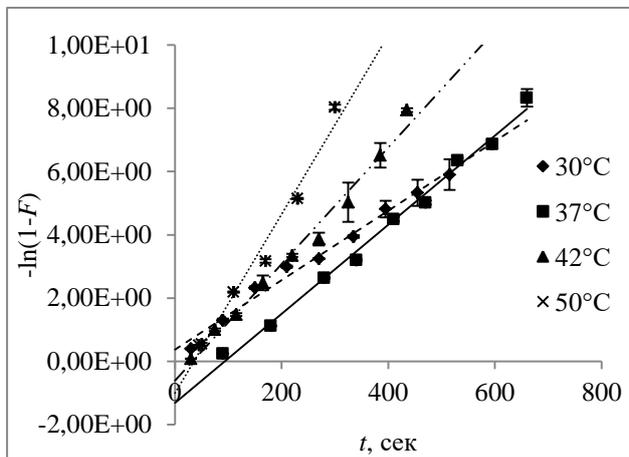


Рисунок 5.48 – Влияние температуры на форму графиков Бойда для пленочной диффузии гадолиния в системе С100 – H_2O сорбент в H^+ форме

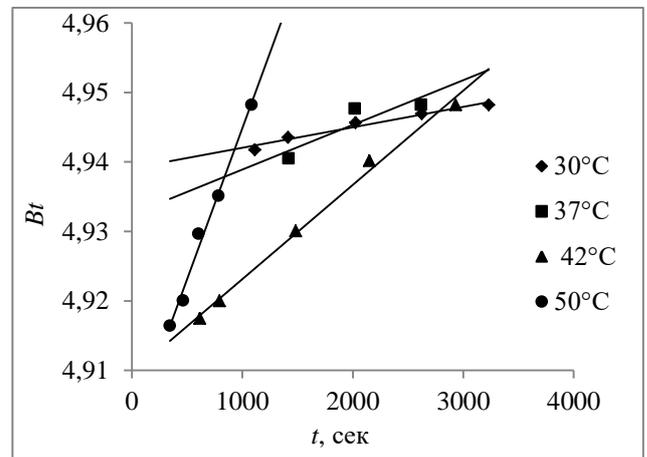


Рисунок 5.49 – Влияние температуры на форму графиков Бойда для гелевой диффузии гадолиния в системе С100 – H_2O сорбент в H^+ форме

Таблица 5.22 – Влияние температуры на кинетические константы сорбции Gd^{3+} в системе С100 – H_2O . $V = 0.25 \text{ л}$, $m_{C100} = 18 \text{ г}$, $r = 0.25 \text{ мм}$, $C_{0(Gd)} = 0.046 \text{ ммоль} \cdot \text{мл}^{-1}$

$t, ^\circ\text{C}$	$q_e \cdot 10^{-4}$, моль/г	$B_p \cdot 10^{-3}$, с^{-1}	R_p^2	$B_g \cdot 10^{-4}$, с^{-1}	R_g^2	$q_1 \cdot 10^{-4}$, моль/г	$k_1 \cdot 10^{-4}$, с^{-1}	$q_2 \cdot 10^{-5}$, моль/г	k_2 , г/(моль с)
23	5.0 ± 0.2	10	0.998	2.20	0.989	4.60	91	51	131.58
30	6.7 ± 0.2	11	0.987	2.70	0.964	2.87	85	67	208.32
37	6.4 ± 0.4	14	0.992	2.92	0.806	8.45	102	65	274.58
42	6.4 ± 0.7	18	0.986	3.72	0.994	7.01	152	64	294.73
50	6.4 ± 0.3	28	0.979	7.32	0.990	11.6	203	65	433.33

Для определения величины изменения энергии активации суммарного диффузионного процесса, экспериментально измеренные при разной температуре значения D_g и рассчитанные по моделям псевдопервого и псевдовторого порядка значения k_1 и k_2 были представлены графически в координатах $\ln k - 1/T$ (рисунок 5.50). Согласно уравнению Аррениуса $\ln k = -\frac{\Delta E_a}{RT} + const$, тангенс угла наклона прямолинейного графика в координатах $\ln k$ от $1/T$ пропорционален ΔE_a [186]. Расчеты показали, что согласно модели псевдопервого и второго порядка величина ΔE_a равна 25.7 ($R^2 = 0.83$) и 33.2 кДж·моль⁻¹ ($R^2 = 0.97$) соответственно. По экспериментально измеренным значениям величины D_g получили $\Delta E_a = 32.7$ кДж·моль⁻¹ ($R^2 = 0.86$).

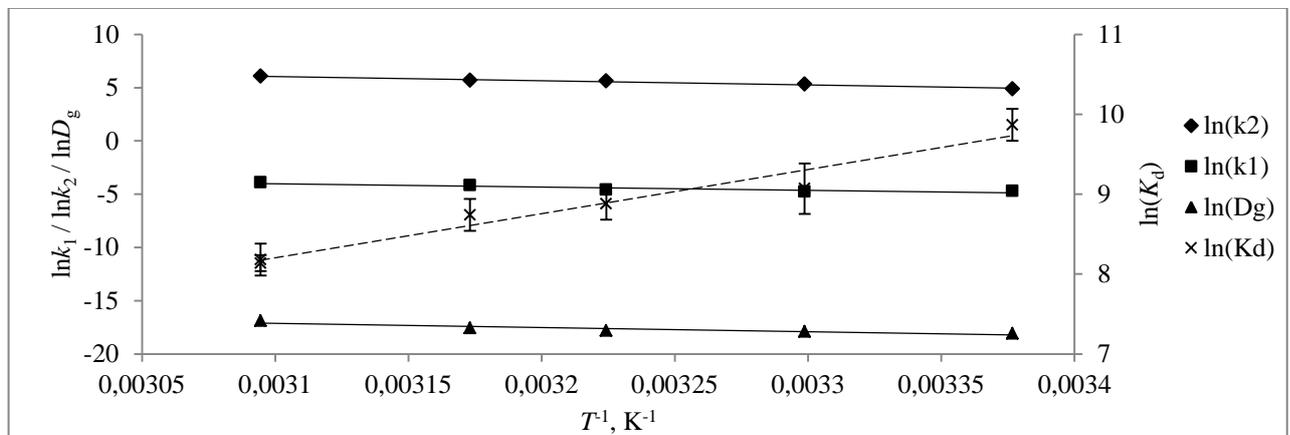


Рисунок 5.50 – Линейная подгонка зависимости кинетических констант сорбции Gd^{3+} в системе С100 – H_2O сорбент в H^+ форме от температуры

С помощью термодинамических уравнений (5.14) и (5.15) и по экспериментальным данным, построенным в координатах $\ln K_d$ от $1/T$ (рисунок 5.50), рассчитаны термодинамические параметры процесса сорбции Gd^{3+} в системе С100 – H_2O сорбент в H^+ форме. Величина $\Delta H^0/R$ равна тангенсу угла наклона графика к оси абсцисс. Величина $\Delta S^0/R$ равна длине отрезка, отсекаемого графиком на оси ординат. Значение ΔG^0 рассчитали, подставляя значения ΔH^0 и ΔS^0 в формулу (5.15). Экспериментально измеренные значения изменения свободной энергии Гиббса ΔG^0 , изменение энтальпии ΔH^0 и изменение энтропии ΔS^0 приведены в таблице 5.23.

Таблица 5.23 – Термодинамические параметры сорбции Gd^{3+} в системе C100 – H_2O .
 $V = 250$ мл, $m_{C100} = 18$ г, $r = 0.025$ см, $C_{0(Gd)} = 46$ ммоль·л⁻¹

$t, ^\circ C$	$1/T, K^{-1}$	$\ln(K_d)$	$\Delta H^0, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S^0, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1} K^{-1}$	$\Delta G^0, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	R^2
23	0.003377	9.9 ± 0.2	-45.99	-74.36	-23.97	0.956
30	0.003299	9.1 ± 0.3			-23.45	
37	0.003224	8.9 ± 0.2			-22.93	
42	0.003173	8.7 ± 0.2			-22.55	
50	0.003095	8.2 ± 0.2			-21.96	
50	0.003095	8.1 ± 0.1			-21.96	

Таким образом, процесс сорбции Gd^{3+} в системе C100 – H_2O сорбент в H^+ форме, представляет собой самопроизвольную ($\Delta G < 0$), экзотермическую ($\Delta H^0 < 0$), обратимую ($-\Delta H^0 < 100$) реакцию, протекающую в сторону упорядочивания в системе сорбат – сорбент в ходе сорбционного процесса ($\Delta S^0 < 0$) [187]. Уменьшение величины ΔG с увеличением температуры от 23 до 50 $^\circ C$ говорит о том, что процесс будет проходить эффективней при температуре 50 $^\circ C$.

Сорбент C100 в Gd^{3+} форме в качестве мишени детектора $\tilde{\nu}_e$. Эффективность использования сорбента C100 в Gd^{3+} форме в качестве мишени детектора $\tilde{\nu}_e$ оценили по интенсивности γ -излучения от тонкого слоя сорбента с энергией 181.9 кэВ, возникающего из реакции $^{157}Gd(n,\gamma)^{158}Gd$. В качестве источника тепловых нейтронов использовали источник быстрых нейтронов ИБН-8-5 с радионуклидом ^{238}Pu . Поток быстрых нейтронов от источника $0.95 \cdot 10^7$ (4 π ·сек)⁻¹. Термализатор нейтронов – водяной столб толщиной 10 см. График зависимости (\blacklozenge) интенсивности γ -излучения ^{158}Gd с энергией 181.9 кэВ, I_γ от количества Gd^{3+} на 1 г сорбента, q_e показан на рисунке 5.51.

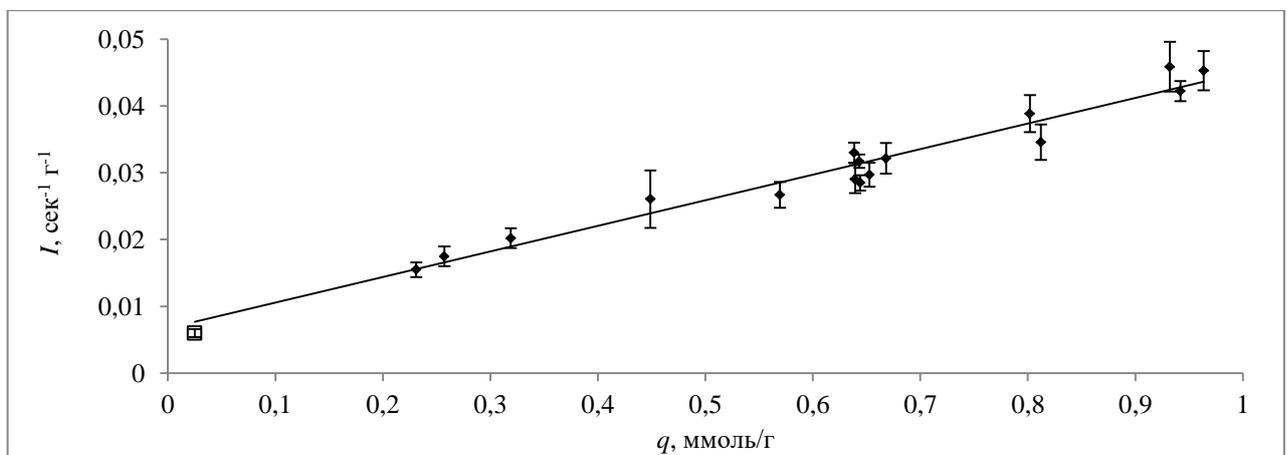


Рисунок 5.51 – Изменение удельной интенсивности γ -излучения ^{158}Gd с энергией 181.9 кэВ, I (сек⁻¹·г⁻¹) от концентрации Gd^{3+} в сорбенте, q (ммоль·г⁻¹). \square – BC525, \blacklozenge – C100 в Gd^{3+} форме

На рисунке 5.51 значком «□» обозначена интенсивность γ -излучения, которую создает BC525 той же массы, что и C100 в Gd^{3+} форме. Следовательно, мишень детектора $\tilde{\nu}_e$ регистрирует тепловые нейтроны с большей эффективностью, чем сцинтиллятор BC525 той же массы.

Для регистрации продуктов реакции $\tilde{\nu}_e + p \rightarrow e^+ + n$ стакан Маринелли объемом 1 л заполнили сорбентом C100 в Gd^{3+} форме ($q_{Gd} = 0.44$ ммоль·г⁻¹). Стакан Маринелли установили на HPGe детектор и регистрировали спектр мишени $t_m = 109$ дней. Расстояние детектор – центр активной зоны реактора ВВР-М 15 м. Зарегистрированный спектр представлен на рисунках 5.52. На спектре видны аналитические линии полного поглощения $^{157,155}Gd$, 2H и γ -излучение от электрон-позитронной аннигиляции с энергии 511 кэВ.

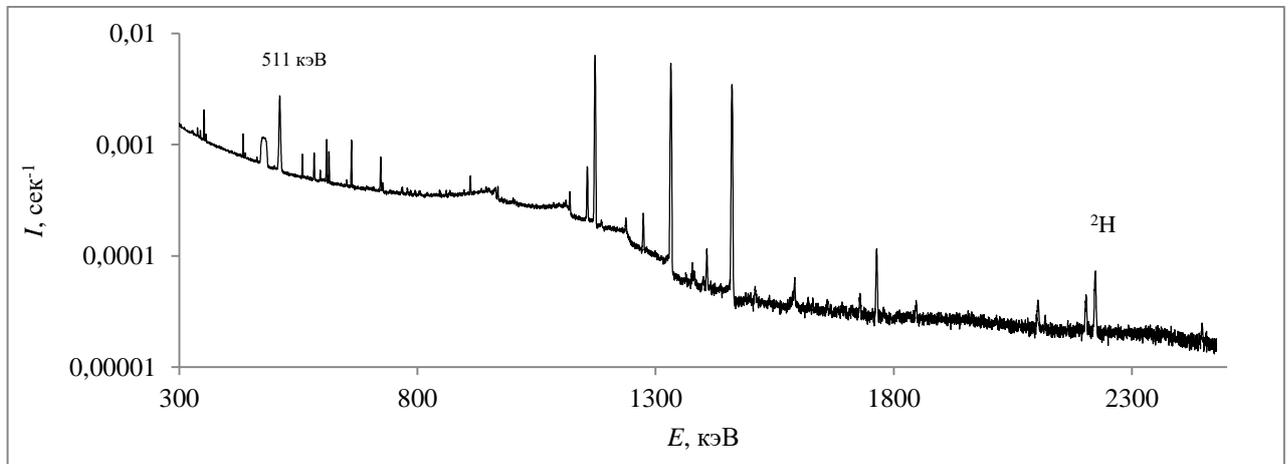


Рисунок 5.52а – Фрагмент спектра γ -излучения мишени $\tilde{\nu}_e$, зарегистрированный HPGe детектором за 109 дней

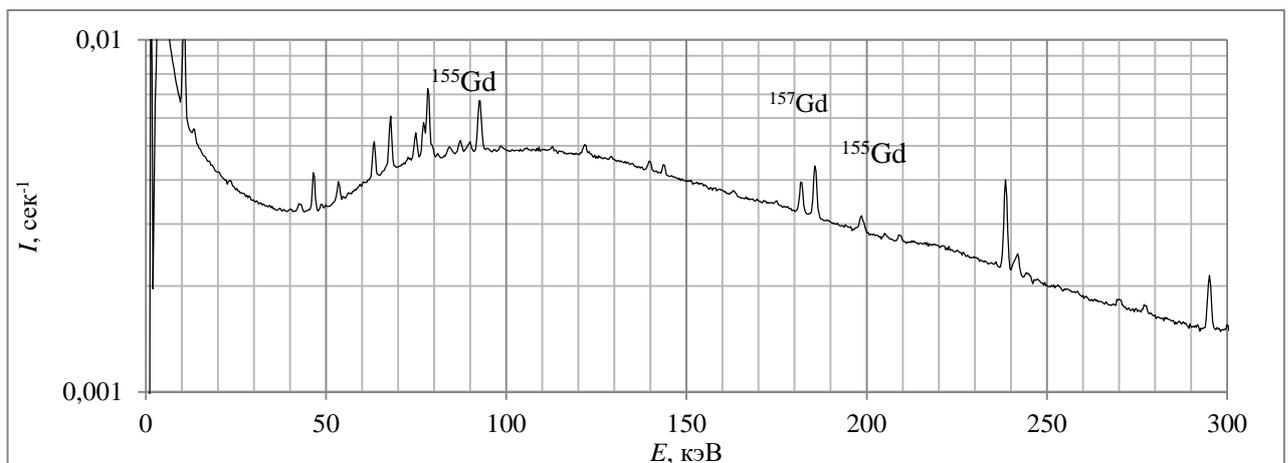
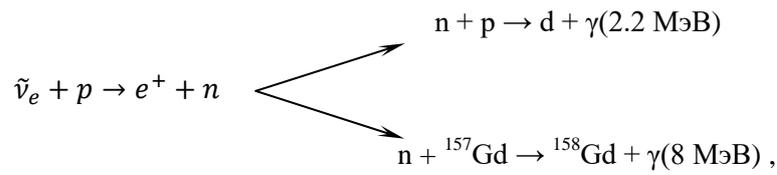


Рисунок 5.52б – Фрагмент спектра γ -излучения мишени $\tilde{\nu}_e$, зарегистрированный HPGe детектором за 109 дней

Продукты аналитической реакции, регистрирующей $\tilde{\nu}_e$ в мишени детектора



регистрировали по совпадению мгновенного γ -излучения 511 кэВ от электрон-позитронной аннигиляции $e^- + e^+$ и задержанного на ~ 100 мкс γ -излучения 181.9 кэВ, связанного с захватом термализованного нейтрона на ядре ${}^{157}\text{Gd}$. Спектр совпадений (старт-сигнал 511 кэВ, стоп-сигнал 181.9 кэВ) показан на рисунке 5.53. Временное окно совпадений 100 мкс. Мишень детектора – сорбент С100 в Gd^{3+} форме, масса сорбента 0.8 кг, концентрация гадолиния в сорбенте $0.44 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Время набора спектра 109 дней.

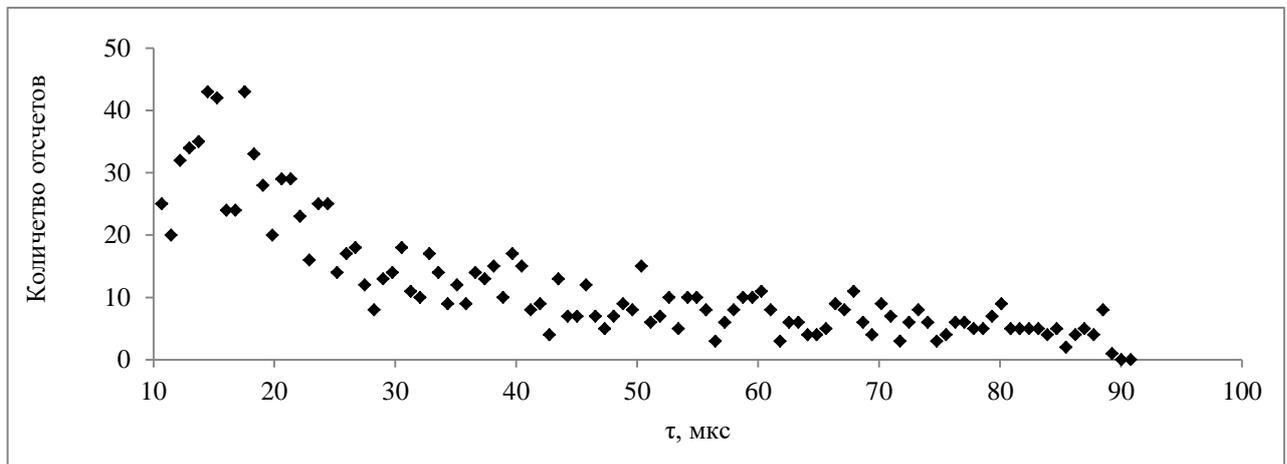


Рисунок 5.53 – Спектр совпадений γ -излучения с энергиями 511 и 181.9 кэВ; временное окно совпадений 100 мкс

5.6 Распад без отдачи изомерных уровней гадолиния в условиях резонансного (мессбауэровский экран) окружения как причина ухудшения быстродействия нейтронного детектора

Отталкиваясь от теоретического обоснования в работе [188], в которой высказано предположение, что при распаде без отдачи первого или второго изомерного уровня в основное состояние, возникает гамма-квант, энергия которого равна энергии изомерного уровня. Если такое возбужденное изомерное ядро находится в окружении стабильных резонансных ядер в основном состоянии, есть вероятность поглощения этого гамма-кванта стабильным резонансным ядром с образованием нового радиоактивного ядра и излучения гамма-кванта с той же энергией. Другими словами, появляется вероятность перерасеяния

гамма-кванта на резонансных ядрах, следствием чего является увеличение времени регистрации данного гамма-кванта относительно исходного радиоактивного ядра. И мы получаем увеличение наблюдаемого периода распада изомерного уровня, хотя происходит только перерассеяние гамма-кванта на резонансных ядрах. Поскольку почти все изотопы гадолиния являются мёссбауэровскими ядрами и имеют возбужденные уровни, распадающиеся без отдачи, нужно было проверить вероятность возникновения такого эффекта и определить, насколько он будет влиять на форму спектра детектора (его быстродействие). Для регистрации этого эффекта в реакторе ВВР-М был облучен образец Gd_2O_3 , обогащенный по ^{160}Gd на 95 %. При облучении в кристаллической решетке Gd_2O_3 образовался ^{160}Gd , который распадается по схеме распада $^{161}Gd \rightarrow ^{161}Tb \rightarrow ^{161m1}Dy \rightarrow ^{161}Dy$. Ядро изомера $^{161m1}Dy$ имеет первый возбужденный уровень, который распадается в основное состояние без отдачи с вероятностью 23.2 % и периодом полураспада 29.1 нс. Схема распада ^{161}Gd и схема возбужденных уровней ^{161}Dy представлены на рисунках 5.54 и 5.55.

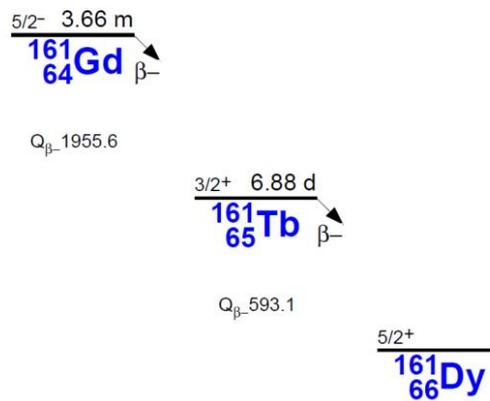


Рисунок 5.54 – Схема распада ^{161}Gd

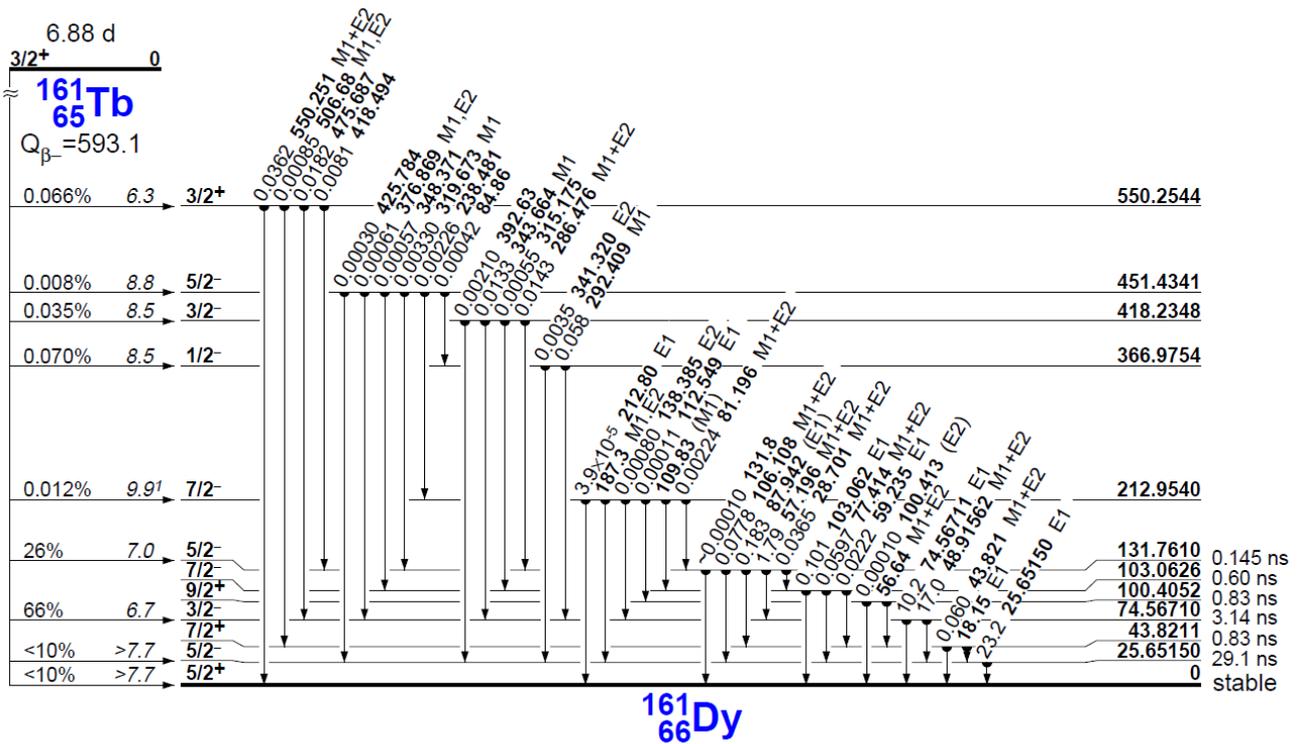


Рисунок 5.55 – Схема энергетических уровней в ядре $^{161}\text{Dy}_{66}$

Эксперимент по наблюдению увеличения наблюдаемого периода полураспада изомера $^{161m1}\text{Dy}$

Материалы. Мишень для облучения – оксид гадолиния $^{160}\text{Gd}_2\text{O}_3$, обогащенный по ^{160}Gd до 98.2 %. Масса мишени 2 мг. Чистота препарата соответствовала квалификации «ос.ч». Резонансная добавка – оксид диспрозия $^{161}\text{Dy}_2\text{O}_3$, обогащенный по ^{161}Dy до 93.5 %. Масса резонансной добавки от 1 до 136 мг.

Облучение. Мишень облучалась в экспериментальном канале реактора ВВР-М. Плотность потока нейтронов при облучении $5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$. Время облучения 30–60 минут.

Подготовка образцов после облучения. В процессе облучения в потоке нейтронов в кристаллической решетке мишени $^{160}\text{Gd}_2\text{O}_3$ по ядерной реакции $^{160}\text{Gd}(n,\gamma)^{161}\text{Gd}$ нарабатывались ядра ^{161}Gd . После облучения 2 мг мишени содержалось от 10^{11} до 10^{12} ядер ^{161}Gd . Для анализа взято девять облученных мишеней (1.5–2 мг), в которые добавили разное количество от 0 до 136 мг необлученного (стабильного) $^{161}\text{Dy}_2\text{O}_3$. Порошки тщательно перемешивали. Приготовленную смесь переносили в углубление таблетки пластмассового сцинтиллятора.

Оборудование. Пластиковый сцинтиллятор BC-420 для регистрации электронов и гамма-излучения. Длина волны с максимальной эмиссией 391 нм, время нарастания переднего фронта импульса 0.5 нс, время распада импульса 1.5 нс. Размеры сцинтилляторов для регистрации электронов $5 \times 10 \times 10$ мм, для регистрации гамма-излучения $10 \times 30 \times 30$

мм. Детекторы электронного и гамма-излучения – ФЭУ-36 с пластмассовыми сцинтилляторами. Быстрые дискриминаторы. Блок время-амплитудного преобразования (Ortec), амплитудное разрешение 4 нс. МКА на 4096 каналов (ПИЯФ).

Спектрометрические измерения. Период полураспада первого изомерного уровня $^{161\text{m1}}\text{Dy}$ с энергией 25.65 кэВ измеряли методом (β - γ) совпадений электрона из распада ^{161}Tb (старт-канал) и кванта гамма-излучения с энергией 25.65 кэВ из распада $^{161\text{m1}}\text{Dy}$ (стоп-канал). Временное окно совпадений 100 нс. Электроны регистрировались тонким, а гамма-излучение толстым пластиковым сцинтиллятором. Принципиальная схема измерений представлена на рисунке 5.56.

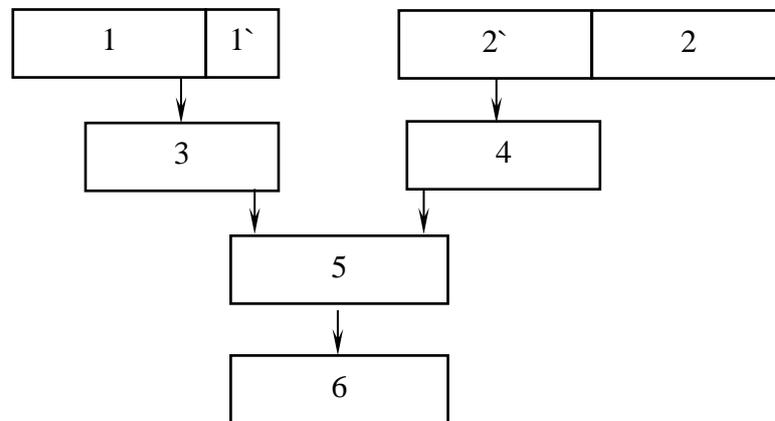
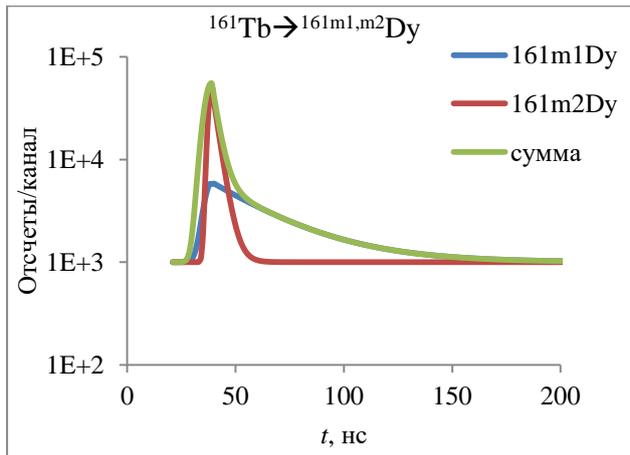
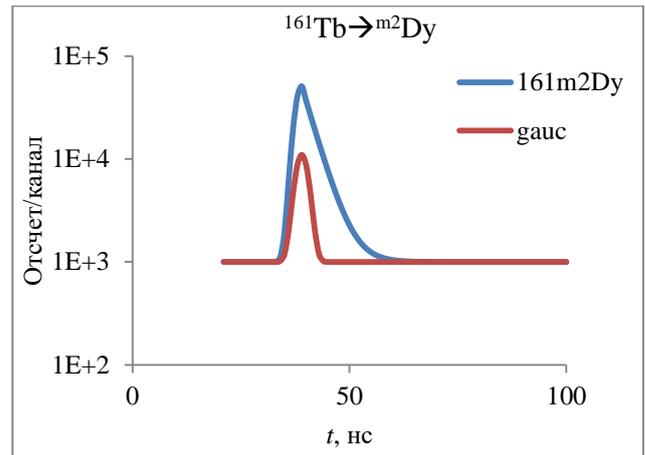


Рисунок 5.56 – Спектрометрическая схема совпадений.

1, 2 – ФЭУ-36; 1' – ВС-420 тонкий сцинтиллятор электронов с образцом $^{161\text{m1}}\text{Dy}$; 2' – ВС-420 толстый сцинтиллятор гамма-излучения; 3, 4 – дискриминаторы 473А (ORTEC); 5 – блок время-амплитудного преобразования 437 (ORTEC); 6 – МКА на 4096 каналов

Для электронов с энергией 20–60 кэВ и γ -излучения с энергиями 10–30 кэВ временное разрешение спектрометрического тракта ~ 1 нс. Для того, чтобы убедиться, что ожидаемый эффект связан с резонансным окружением, были измерены несколько образцов, где вместо $^{161}\text{Dy}_2\text{O}_3$ было добавлено по 50 мг CaCO_3 и La_2O_3 – «легкая» и «тяжелая» нерезонансные добавки соответственно.

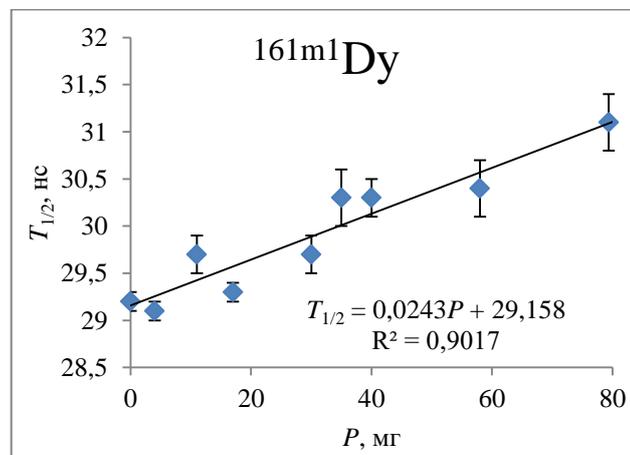
Спектры совпадений методом прямого разложения временных многокомпонентных спектров [189] представлены на рисунке 5.57 в виде пика мгновенных совпадений (узкий гауссиан), двух экспонент от распада изомерных уровней ^{161}Dy с энергиями 25.65 и 74.56 кэВ и фона случайных совпадений. Точность измерения периода полураспада $^{161\text{m2}}\text{Dy}$ ($E_\gamma = 74.56$ кэВ) увеличили, установив перед стоп-детектором фильтр, поглощающий гамма-излучение с энергией 25.6 кэВ изомера $^{161\text{m1}}\text{Dy}$. Зависимость распада изомера $^{161\text{m2}}\text{Dy}$ от времени представлена на рисунке 5.58.

Рисунок 5.57 – Распад $^{161}\text{Tb} \rightarrow ^{161\text{m}1,\text{m}2}\text{Dy}$ Рисунок 5.58 – Распад $^{161}\text{Tb} \rightarrow ^{161\text{m}2}\text{Dy}$

Результаты эксперимента и их обсуждение. Для образцов с разным весовым соотношением облученного $^{160}\text{Gd}_2\text{O}_3$ и стабильного $^{161}\text{Dy}_2\text{O}_3$ в таблице 5.24 и на рисунке 5.59 показаны экспериментально измеренные значения $T_{1/2}$ обоих изомерных уровней ^{161}Dy с энергиями 25.65 и 74.56 кэВ.

Таблица 5.24 – Наблюдаемые значения $T_{1/2}$ в зависимости от веса P резонансных добавок $^{161}\text{Dy}_2\text{O}_3$ и чиста N ядер ^{161}Dy

P, мг	N, 10^{19}	$T_{1/2}$, нс		P, мг	N, 10^{19}	$T_{1/2}$, нс	
		$^{161\text{m}1}\text{Dy}$	$^{161\text{m}2}\text{Dy}$			$^{161\text{m}1}\text{Dy}$	$^{161\text{m}2}\text{Dy}$
0	–	29.2(1)	3.49(1)	35.0	10.5	30.3(3)	3.51(1)
4.0	1.2	29.1(1)	–	40.0	12.0	30.3(1)	–
11.0	30.3	29.7(1)	–	58.0	17.4	30.4(3)	–
17.0	5.1	29.3(1)	–	79.4	24.0	31.1(3)	3.52(1)
30.0	9.1	29.7(2)	–				

Рисунок 5.59 – Влияние веса P $^{161}\text{Dy}_2\text{O}_3$ на значение $T_{1/2}$ изомера $^{161\text{m}1}\text{Dy}$

Разброс экспериментальных результатов на рисунке 5.59 и в таблице 5.24 связан с различиями в условиях приготовления образцов. Экспериментальные данные на рисунке 5.59 аппроксимируются линейной зависимостью и демонстрируют явную зависимость $T_{1/2}$ изомера $^{161m1}\text{Dy}$ от веса P стабильной добавки $^{161}\text{Dy}_2\text{O}_3$, добавленной к облученному образцу:

$$T_{1/2}(P) = 29.158(4) + 0.0243(12)P \quad (5.18)$$

В результате измерения $T_{1/2}$ четырех облученных образцов $^{161}\text{Gd}_2\text{O}_3$ без стабильной добавки было получено значение $T_{1/2}$ изомера $^{161m1}\text{Dy}$, равное 29.2(1) нс [190]. Измерения облученных образцов $^{161}\text{Gd}_2\text{O}_3$ с нерезонансными добавками CaCO_3 и La_2O_3 показали, что период полураспада изомера $^{161m1}\text{Dy}$ равен 29.2(1) и 29.04(4) нс соответственно. В пределах ошибок измерений результаты соответствуют значениям, полученным для образцов без добавок; это означает, что данный эффект не наблюдается для нерезонансных добавок.

Эффект увеличения наблюдаемого периода полураспада изомерного уровня, распадающегося без отдачи в окружении резонансных ядер, находящихся в основном состоянии, также наблюдали на распаде изомера $^{119m1}\text{Sn}$, энергия уровня 23.871 кэВ, период полураспада 18.03 нс [11].

Экспериментальные данные на **рисунке 5.60** показывают, что $T_{1/2}$ изомера $^{161m2}\text{Dy}$ равен 3.50(1) нс и не зависит от веса резонансной добавки. Вероятно, это связано с тем, что энергия отдачи ядра при распаде изомера $^{161m2}\text{Dy}$ равна $18.54 \cdot 10^{-3}$ эВ, а для изомера $^{161m1}\text{Dy}$ $2.19 \cdot 10^{-3}$ эВ. Данный эффект должен привести к тому, что фактор Лэмба – Мёссбауэра для изомера $^{161m2}\text{Dy}$ будет значительно меньше, чем для изомера $^{161m1}\text{Dy}$, и вероятность переизлучения гамма-излучения для изомера $^{161m2}\text{Dy}$ станет очень маленькой.

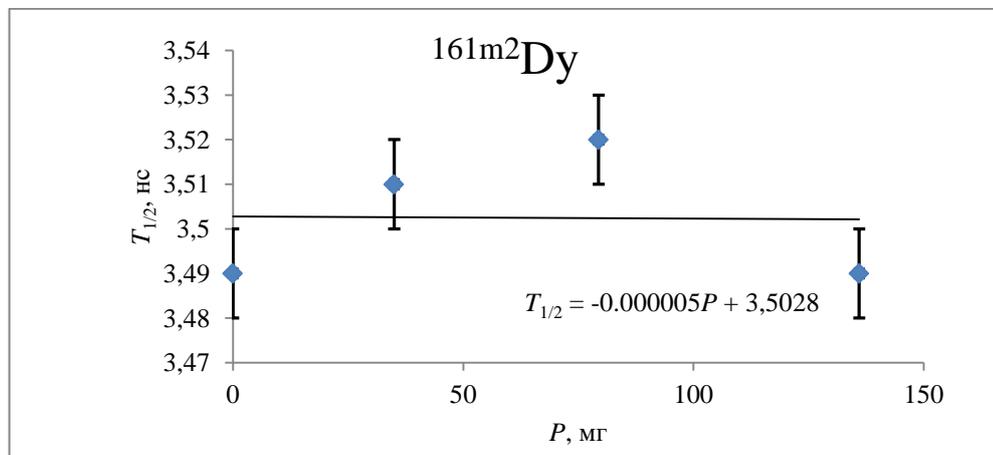


Рисунок 5.60 – Влияние веса P $^{161}\text{Dy}_2\text{O}_3$ на значение $T_{1/2}$ изомера $^{161m2}\text{Dy}$

Отталкиваясь от теоретических [188] и экспериментальных [11], [191] работ, а также собственных экспериментальных данных, можно предположить, что механизм процесса состоит в следующем. При распаде изомерного уровня без отдачи энергия кванта гамма-излучения равна энергии уровня. Если такой гамма-квант вылетает из ядра и сталкивается в ближайшем окружении со стабильным резонансным ядром, то гамма-квант поглощается резонансным ядром и переводит его в возбужденное изомерное состояние. Новое радиоактивное ядро распадается либо по конверсионному каналу, либо по каналу излучения кванта гамма-излучения. Таким образом, время регистрации кванта гамма-излучения, относительно исходного изомерного ядра, затягивается, что приводит к рассматриваемому эффекту. Если коэффициент внутренней конверсии мал, возможно многократное переизлучение кванта гамма-излучения на резонансных ядрах, и эффект увеличения наблюдаемого периода полураспада будет большим. В случае изомера $^{161m1}\text{Dy}$ полный коэффициент внутренней конверсии равен 2.9, что, скорее всего, приводит только к одному или двум актам перерасеяния кванта гамма-излучения на резонансных ядрах, его поглощения с дальнейшим излучением конверсионного электрона. Поэтому для изомера $^{161m1}\text{Dy}$ большого увеличения наблюдаемого периода полураспада мы не наблюдали.

При создании мишени нейтринного детектора с низким уровнем фона и с быстрым действием ~ 1 нс необходимо контролировать содержание примеси Tb и Dy в исходном сырье.

5.7 Выводы к Главе 5

На реакторе СМ-3 создана пассивная защита. На реакторе СМ-3 внутри пассивной защиты на расстоянии от 6 до 12 м от активной зоны реактора фон быстрых нейтронов, связанных с космическим излучением, составил $(8.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$. Фон не зависит от режима работы реактора СМ-3, но зависит от изменения атмосферного давления и температуры.

Изучена естественная радиоактивность радионуклидов из равновесных цепочек распада U и Th в конструкционных материалах нейтринного детектора, приводящая к возникновению сигнала, коррелирующего с аналитическим сигналом детектора электронного антинейтрино на основе жидкого сцинтиллятора BC 525. Разработана относительная спектрометрическая методика для определения абсолютной скорости распада и интенсивности спонтанного деления элементов из равновесных радиоактивных цепочек распада ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th в анализируемых образцах конструкционных материалов нейтринного детектора. Измерены естественная радиоактивность и скорость спонтанного

деления ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th и их дочерних радионуклидов в исследуемых образцах. Рассчитаны значения удельной интенсивности нейтронного излучения для исследуемых образцов.

Для изготовления детектора с большей эффективностью регистрации электронного антинейтрино разработана мишень детектора, состоящая из сильнокислотной катионообменной смолы С100 с нанесенным в количестве 5 % гадолинием. Измерены кинетические константы, определены лимитирующие стадии процесса сорбции Gd^{3+} в системах С100 – H_2O и С100 – HCl сорбент в H^+ форме.

Сделана оценка влияния химической реакции на процесс сорбции сорбентом С100 ионов гадолиния. Определено влияние концентрации HCl на константы скорости хемосорбции, рассчитанные по моделям псевдопервого и псевдвторого порядка. Исследована термодинамика, определены термодинамические константы (ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0) сорбции Gd^{3+} в системе С100 – H_2O сорбент в H^+ форме. Установлено, что при увеличении температуры с 23 до 50 °С эффективность процесса увеличивается. Изготовлена мишень детектора $\tilde{\nu}_e$.

Установлено влияние резонансного окружения на величину измеряемого $T_{1/2}$ энергетического уровня с энергией 25.65 кэВ в изомере $^{161\text{m1}}\text{Dy}$ из-за перерасеяния кванта гамма-излучения из распада этого уровня на резонансных ядрах. Количество актов резонансного рассеяния, скорее всего, не превышает одного или двух, так как внутренняя конверсия более вероятна в процессе распада изомера $^{161\text{m1}}\text{Dy}$ (для $E1$ -перехода с $E_\gamma = 25.6$ кэВ $\alpha_{\text{tot}} \sim 3$, а для $M1$ -перехода с $E_\gamma = 23.8$ кэВ в $^{119\text{m1}}\text{Sn}$ $\alpha_{\text{tot}} \sim 5.5$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Измерена температура нейтронов, выполнена оценка жесткости тепловой составляющей нейтронного спектра с учетом температуры нейтронов, что в пределах 1 % увеличило точность абсолютных методик ИНАА. Учет $1/v$ составляющей и изменения формы резонансных линий в сечении ядерных реакций от температуры среды увеличили точность расчета коэффициентов самоэкранирования эпитепловых нейтронов материалом образца. Для γ -излучения с $E_\gamma < 100$ кэВ рассчитана разница поглощения в образце и стандарте. Полученные данные увеличили на 1–15 % точность абсолютных методик ИНАА образцов с большим сечением захвата нейтронов.

2. В формулу Вартанова вставлен коэффициент, учитывающий вклад эффекта Комптона в эффективность регистрации детектора для объемной геометрии образца. Формализм Брейта – Вигнера использован для расчета сечений (n,γ) , (n,n) , (n,n') , (n,f) реакций на ядрах H, C, N, Na и Cl с учетом изменения формы резонансных линий от температуры. Смоделированы распределения плотности потока нейтронов внутри образца. Полученные данные позволили рассчитать концентрации определяемых элементов в больших образцах нефти. Методика анализа больших образцов в 3 раза увеличила число определяемых элементов и улучшила пределы их обнаружения в 5–100 раз по сравнению с традиционным НАА. Впервые трехмерное пространственное распределение взрывчатых веществ (H, C, N) в багаже определено методом меченых нейтронов с разрешением ± 2.5 см и вероятностью определения 90 %.

3. Исследована кинетика сорбции, ионообменное хроматографическое поведение элементов на сорбентах А400 и С100 в солянокислых растворах сложносолевого состава образцов зювита, тагамита, кварца, адуляра, диктионемовых сланцев. Определены равновесные параметры ионообменного выделения Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Re. Исследовано экстракционное хроматографическое поведение, определены равновесные параметры одновременной экстракции Au и Ag трибутилфосфатом из бромистоводородных растворов сложносолевого состава хвостов горно-обогатительных комбинатов (Алмалык, Чадак).

4. Измерено влияние ^{239}Np и вклад продуктов деления ^{235}U на результаты радиохимического анализа чистого U. Методом предварительного концентрирования в системе ТБФ–6М HNO_3 в образцах чистого урана измерено содержание 26 элементов, в том числе элементов из состава продуктов деления ^{235}U (Mo, Ce, Se, Eu, Gd, Tb). Исследовано ионообменное хроматографическое поведение элементов в системе сорбент АВ-17 – раствор

HCl. Определены равновесные параметры сорбции Hg, Te, Sb, J на сорбенте АВ-17 из раствора образца $Mn_xHg_{1-x}Te$ в 4М HCl.

5. Исследована кинетика и термодинамика сорбции Gd^{3+} на сорбенте С100 из водных и солянокислых растворов. Определены кинетические и термодинамические константы сорбции. Определены оптимальные условия сорбции Gd^{3+} на сорбенте С100. Сорбент С100 в Gd^{3+} форме (Gd 5 % масс) в 8 раз эффективнее регистрирует нейтроны, чем сцинтиллятор ВС525. Спектр гамма-излучения мишени, зарегистрированный HPGe детектором, имеет энергетическое разрешение в 10 раз лучше, чем спектр, зарегистрированный ФЭУ со сцинтиллятором ВС525. Экспериментально подтверждено многократное резонансное переизлучение квантов γ -излучения, возникших после распада без отдачи изомерного уровня на стабильных резонансных ядрах. Измерена интенсивность нейтронного излучения при спонтанном делении ядер из равновесных цепочек распада $^{238,235}U$, ^{232}Th в конструкционных материалах детектора. Выбраны материалы с минимальным уровнем нейтронного фона.

6. Решена задача учета вклада в возбуждение вторичного рентгеновского излучения определяемого элемента, вторичного излучения матричного элемента образца ZnSe(Te) при возбуждении внешним источником рентгеновского излучения. Применение вторичного K_α излучения Cd для возбуждения спектра образца снизило интерференцию линий рентгеновского излучения K и L серий определяемых элементов и фон в спектре образца ZnSe(Te). Исследованы оптические свойства и радиационная стойкость монокристаллов ZnSe(Te).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

A_0^j –	общая активность j -го радионуклида в системе, Бк
A_i^j –	активность j -го радионуклида в i фракции, Бк
A_{ji} –	активность j -го радионуклида в i -ом слое сорбента колонки, Бк
A_{j0} –	общая активность j -го радионуклида в колонке. Бк
Auto PZ –	блок автоматической и ручной корректировки нулевой линии анализатора
DT –	мертвое время детектора, %
E_γ –	энергия гамма квантов
f –	плотность потока нейтронов, $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$
F –	степень достижения равновесия
Flat Top –	длительность плоской вершины трапецеидального импульса предусилителя, $\mu\text{с}$
ICR –	входная скорость счета спектрометрического тракта, имп/сек
M –	молярность раствора
m_i^j –	масса j -го элемента в i -ой фракции
N –	нормальность раствора
Rise Time –	время нарастания переднего фронта трапецеидального импульса, мкс
S_r –	относительное стандартное отклонение результатов измерений
t –	коэффициент Стьюдента
$t_{\text{обл}}$ –	время облучения
$t_{\text{остыв}}$ –	время остывания
V –	объем элюата, см^3
γ_{abun} –	количество гамма-квантов на один распад ядра, %
ε –	эффективность детектора
σ –	сечение активации на тепловых нейтронах
Σ_a –	макроскопическое сечение активации, $\text{см}^2\text{г}^{-1}$
AB-17 –	сильноосновный анионит с $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -группами
БМ –	благородные металлы
ИНАА –	инструментальный нейтронно-активационный анализ
КУ-2 –	сильнокислотный катионит с SO_3H -группами
НАА –	нейтронно-активационный анализ
ПАА –	протонно-активационный анализ
ПО –	предел обнаружения
ПШПВ –	полная ширина на полувысоте, кэВ
РНАА –	радиохимический нейтронно-активационный анализ
СК –	смесь кислот
СО –	стандартный образец

$T_{1/2}$ –	период полураспада радиоактивного изотопа
ТБФ –	трибутилфосфат
ЭПГ	элементы платиновой группы
ЯФМ –	ядерно-физические методы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крамер-Агеев Е.А., Трошин В.С., Тихонов Е.Г. Активационные методы спектрометрии нейтронов. – М. : Атомиздат, 1976. – 232 с.
2. Ломакин С.С., Петров В.И., Самойлов П.С. Радиометрия нейтронов активационным методом. – 2-е изд. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – 141 с.
3. Acharya R., Chatt A. Characterization of the Dalhousie University SLOWPOKE-2 reactor for k₀-NAA and application to medium-lived nuclides // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2003. – Vol. 257, No. 3. – P. 525.
4. Jaćimović R., Maučec M., Trkov A. Verification of Monte Carlo calculations of the neutron flux in typical irradiation channels of the TRIGA reactor, Ljubljana // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2003. – Vol. 257, No. 3. – P. 513.
5. Siong K.K., Sarmani S., Majid A.A. Assessment of Neutron Flux Gradients in Irradiation Channels at the TRIGA Reactor by Au-Cr-Mo Monitor Set Based on k₀-INAA (Penilaian Kecerunan Fluks Neutron Dalam Saluran Penyinaran di Reaktor TRIGA Dengan Set Pemantau Au-Cr-Mo Berdasarkan k₀-APNI) // Sains Malaysiana. – 2008. – Vol. 37, No. 4. – P. 401.
6. Beckurts K.H., Wirtz K. Neutron physics. – New-York: Springer-Verlag, 1964. – 259 p.
7. Steinhauser G., Merz S., Stadlbauer F., Kregsamer P. Performance and comparison of gold-based neutron flux monitors // Gold Bull. – 2012. – Vol. 45. – P. 17.
8. Klotz S. Techniques in High Pressure Neutron Scattering. – New York: CRC Press, 2012. – 276 p.
9. Ramkrishna D., Saibal B., Akhtar Mehboob S. Measurement of temperature of neutrons emanating from H₂O ice moderator at 77 K // Journal of Neutron Research. – 2008. – Vol. 16, No. 1. – P. 55.
10. Nuclear Techniques Being Developed to Provide More Discriminating Explosive Detection Capability // Aviation Week & Space Technology. – March 25, 1991. – P. 52.
11. Логинов Ю.Е., Егоров А.И. Исследование влияния резонансного окружения (мёссбауэровский экран) на наблюдаемое значение периода полураспада изомера ^{119m1}Sn (E=23.8 кэВ, T_{1/2}~18 нс) // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Vol. 87, No. 1. – P. 7.
12. Логинов Ю.Е. Change in the Observed Half-Life of an Excited Nuclear State under Conditions of a Resonance Environment // Ядерная физика. – 2010. – Vol. 73, No. 1. – P. 36.

13. ГОСТ 12559.1-82. Сплавы платино-иридиевые. Методы анализа. ГОСТ 12559.1-82. – М. : Издательство стандартов, 1982. – 5 с.
14. Никольский Б.П. Справочник химика. 2-е изд. Т. 4. – М. : Химия, 1966. – 920 с.
15. Гинзбург С.И., Езерский Н.А. Аналитическая химия платиновых металлов. – М. : Наука, 1972. – 611 с.
16. Браун Т., Герсини Г. Экстракционная хроматография. – М. : Мир, 1978. – 625 с.
17. Brinkman U.A.Th., De Vries G. The chromatographic methods with use of liquid anionites // J.Chromatography. – 1971. – Vol. 56. – P. 103.
18. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Т. 2. – М. : Мир, 1985. – 280 с.
19. Faris J. P., Buchanan R. F. Anion exchange characteristics of elements in nitric acids medium // Anal. Chem. – 1964. – Vol. 36, No. 6. – P. 1157.
20. Küppers G., Erdtmann G. Determination of traces of uranium in tungsten and molybdenum by radiochemical neutron activation analysis via the fission product ^{140}Ba // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1995. – Vol. 198, No. 2. – P. 457.
21. Kennedy G., Fowler A. Interference from uranium in neutron activation analysis of rare-earths in silicate rocks // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1983. – Vol. 78, No. 1. – P. 165.
22. Sadikov I.I., Rakhimov A.V., Salimov M.I., Zinov'ev V.G. Neutron activation analysis of pure uranium: Preconcentration of impurity elements. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2009. – Vol. 280, No. 3. – P. 489.
23. Graghulene S.S., Karandashev V.K., Yakovlev Yu.V. Neutron activation analysis of tellurium // Radiochem. Radioanal. Lett. – 1983. – Vol. 57. – P. 273.
24. Кузнецов Р. А. Нейтронно-активационный анализ ртути высокой чистоты. Анионообменное хроматографическое разделение ртути и методика анализа. Ташкент : ИЯФ АН УзССР, 1988. – 17 с.
25. Karandashev V. K., Yakovlev Yu. V., Graghulene S. S. Neutron activation analysis of $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. – 1985. – Vol. 95, No. 6. – P. 367.
26. Sadykov I.I., Zinov'ev V.G., Sadykova Z.O. Neutron Activation Analysis of Manganese Mercury Telluride // Journal of Analytical Chemistry. – 2005. – Vol. 60, No. 10. – P. 946.
27. Hussein E., Desrosiers M., Waller E. On the use of radiation scattering for the detection of landmines // Radioanalytical Nucl. Chemi. – 2005. – Vol. 73. – P. 7.
28. Doron O., Wielopolski L., Biegalski S. Advantages of mesh tallying in MCNP5 for soil

- analysis calculations // *Radioanalytical Nucl. Chemi.* – 2008. – Vol. 276, No. 1. – P. 183.
29. Mac Farlane R., Kahler A. Methods for Processing ENDF/B-VII with NJOY // *Nucl. Data Sheets.* – 2010. – Vol. 111. – P. 2739.
 30. Mughabghab S.F. Atlas of Neutron Resonances. Resonance Parameters and Thermal Cross Sections, Z=1-100. 5th ed. Amsterdam: Elsevier, 2006. – 500 p.
 31. Вартанов Н.А., Самойлов П.С. Прикладная сцинтилляционная спектроскопия. 2-е изд. – М.: Атомиздат, 1975. – 408 с.
 32. Mihaljevic N., Dlabac A. Accounting for detector crystal edge rounding in gamma-efficiency calculations. Theoretical Elaboration and Application in ANGLE Software // *Nuclear Technology & Radiation Protection.* – 2012. – Vol. 27, No. 1. – P. 1.
 33. Erdtmann G., Petri H. Nuclear activation and radioisotopic methods of analysis // *Treatise on Analytical Chemistry.* – Vol. 1. – Ney York: John Wiley, 1986. – 420 p.
 34. De Corte F., De Wispelaere A. The use of a Zr, Au, Lu alloy for calibrating the irradiation facility in k0-NAA and for general neutron spectrum monitoring // *Radioanal Nucl. Chemi.* – 2005. – Vol. 263, No. 3. – P. 653.
 35. Дирнли Д., Нортроп Д. Полупроводниковые счетчики ядерных излучений. – М. : Мир, 1966. – 359 с.
 36. Бекурц К. Нейтронная физика. – М. : Атомиздат, 1968. – 456 с.
 37. Климентов В.Б., Копчинский Г.А., Фрунзе В.В. Активационные измерения потоков и спектров нейтронов в ядерных реакторах. – М. : Издательство стандартов, 1974. – 208 с.
 38. Bigham C.B., Kushneriuk S.A., Tunnicliffe P.R. Effective Fission Cross Sections and Neutron Spectra in an NRX Type Uranium Metal Rod // *Nuclear science and engineering.* – 1963. – Vol. V16, No. 3. – P. 299.
 39. Лапенас А. А. Измерение спектра нейтронов активационными методами. – Рига : Зинатне, 1975. – 111 с.
 40. Chilian C., St-Pierre J., Kennedy G. Complete thermal and epithermal neutron self-shielding corrections for NAA using a spreadsheet // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* – 2008. – Vol. 278, No. 3. – P. 745.
 41. Tuli J.K. Evaluated Nuclear structure Data File. A manual for preparation of data sets. 2nd ed. – New York: Brookhaven National Laboratory, 2001. – 112 p.
 42. Вишневкин А.Б., Иванов Н.А., Коробков И.Н., Ольшанский Ю.И. Методы обнаружения взрывчатых веществ // ПИЯФ. – Гатчина, Препринт 2693, 2010.

43. exfor (Электронный ресурс). – 2010. – Режим доступа: <http://www.nndc.bnl.gov/exfor/endl00.htm>. (дата обращения: 23.01.2010).
44. Briesmeister J.F. MCNP™ - A General Monte Carlo N-Particle Transport Code Version 4C, Issued, Radiation Safety Information Computational Center, Oak Ridge, Manual, 2000. – 250 p.
45. Кабина Л.П. Расчет активностей радионуклидов из (n,γ)-реакции при облучении нейтронами (программа MIR) // ПИЯФ. – Гатчина, Препринт 2483, 2002.
46. Saint-gobain (Электронный ресурс). – Режим доступа: <http://www.detectors.saint-gobain.com/PreLude420.aspx>
47. Loginov Y.E. Neutron induced prompt gamma ray method in the quantitative elemental analysis of materials and compounds. Determination of antimony in Ni-Pb-Cu-Sr-Ca-Sb-O high temperature superconducting ceramics // J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters. – 1993. – Vol. 176, No. 5. – P. 361.
48. Сушков П.А., Зиновьев В.Г., Митропольский И.А., Окунев И.С., Шуляк Г.И. Особенности нейтронно-активационного анализа платины и РЗЭ в графитизированных породах // Золото фенноскандинавского щита : материалы Международной конференции. – Петрозаводск, 2013. – С. 202.
49. Гадавиков А.А. Минералогия. 2-е изд. – М. : Недра, 1983. – 647 с.
50. Чивлёва Т.Н., Безсмертная М.С., Спиридонов Э.М. Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете. – М. : Недра, 1988. – 504 с.
51. Масайтис В.Л., Данилин А.Н., Мащак М.С. Геология астроблем. – Ленинград : Неделя, 1980. – 231 с.
52. Мальков Б.А. Особенности минерального состава жильных тагамитов Карской астроблемы // IV Международный минералогический семинар. Теория, история, философия и практика минералогии. – Сыктывкар, 2006. – P. 156.
53. Андреичев В.Л., Охотников В.Н. К-Ar изохронное датирование сиенит-диоритов в зоне сочленения Урала и Пай-Хоя // Известия АН СССР. – 1982. – Т. 262. – № 4. – С. 943.
54. Беляков Л.Н., Дембовский Б.Я., Кишка Н.В., Маркитантов И.Ф. Покровное строение Пай-Хоя // Докл. АН СССР. – 1985. – Т. 282. – № 1. – С. 151.
55. Богацкий В.И., Ласкин В.М. Структурно-тектоническое строение Пай-Хоя по геофизическим данным и перспективы его нефтегазоносности // Геология и минеральные ресурсы европейского Северо-Востока России. – Т. 3. – 1999. – С. 25.
56. Кобяшев Ю.С. Список минералов Урала. Виды и разновидности // Уральский

- геологический журнал. – 2006. – Т. 2. – № 50. – С. 265.
57. Юдович Я.Э., Беляев А.А., Кетрис М.П. Геохимия и рудогенез черных сланцев Пай-Хоя. – СПб. : Наука, 1998. – 366 с.
 58. ГОСТ 5180-84. Методы лабораторного определения физических характеристик. 6-е изд. – М. : Стандартинформ, 2005. – 21 с.
 59. Борисов Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. Серия: Аналитическая химия элементов. – М. : Наука, 1974. – 321 с.
 60. Lindgren W. Mineral deposits. 4th ed. – New York: McGraw-Hill, 1933. – 930 p.
 61. Barton P.B., Skinner B.J. Sulfide mineral stabilities // In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits. – New York: Wiley-Interscience, 1979. – 278 p.
 62. Arribas A., Gonzalez-Urien E., Hedenquist J.W. Exploration for epithermal gold deposits, Gold in 2000. Tahoe: Society of Economic Geologists Shortcourse, 2000. – 270 p.
 63. Buchanan L.J. Precious metal deposits associated with volcanic environments in the Southwest // Arizona Geological Society Digest. – 1981. – No. 14. – P. 237.
 64. Sillitoe R.H. Epithermal models: Genetic types, geometrical controls, and shallow features // Ore Deposits Modeling, Geological Association of Canada. – 1993. – Vol. 40. – P. 403.
 65. Sillitoe H. PacRim '99 // Styles of high-sulphidation gold, silver, and copper mineralization in the porphyry and epithermal environments. – Bali, Indonesia, 1999. – 10-13 October. – P. 29.
 66. White C., Hedenquist J.W. Epithermal gold deposits: Styles, characteristics, and exploration // Society of Economic Geologists Newsletter. – 1995. – Vol. 23. – P. 1.
 67. John D.A. Geological Society of America, Annual Meeting // Magmatic influence on characteristics of Miocene low-sulfidation Au-Ag deposits in the northern Great Basin. Denver, Colorado. – October 24-28, 1999. – Vol. 31, № 7. – P. 405.
 68. Иванов В.В. Геология, минералогия, геохимия и проблемы рудообразования Приамурья // Возраст золотосеребряных месторождений Омолонского, Охотско-Чукотского, Восточно-Сихотэ-Алинского, Западно-Камчатского, Центрально-Камчатского, Восточно-Камчатского и Большекурильского вулканогенных поясов Востока России: датирование $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ методом. – Благовещенск : АмурКНИИ ДВО РАН, 1997. – С. 21.
 69. Эйриш Л.В. Металлогения золота Приморья (Приморский край, Россия). – Владивосток : Дальнаука, 2003. – 148 с.
 70. Рогулина Л.И., Свешникова О.Л., Варламов Д.А. Минеральный состав и строение руд эпитеpмального серебряного месторождения «Таежное» в Приморье // Разведка и

охрана недр. – 2012. – № 6. – С. 32.

71. Сахно В.Г., Ростовский Ф.И., Аленичева А.А. U-Pb-изотопное датирование магматических комплексов Милоградовского золотосеребряного месторождения (Южное Приморье) // Доклады академии наук. – 2010. – Т. 433. – № 2. – С. 219.
72. Тарбаев М.Б., Кузнецов С.К., Моралев Г.В. Новый золото-палладиевый тип минерализации в Кожимском районе Приполярного Урала (Россия) // Геология рудных месторождений. – 1996. – Т. 38, № 1. – С. 15.
73. Рогулина Л.И., Макеева Т.Б., Пискунов Ю.Г., Свешникова О.Л. Первая находка платиноидов в рудах Майского золото-серебряного месторождения (Дальнегорск, Приморье) // Вестник ДВО РАН. – 2004. – № 5. – С. 94.
74. Сахно В.Г., Кузнецов Ю.А., Баринев Н.Н., Пипко М.С. Первые данные о находке самородной платины в породах золотосеребряного рудопроявления милоградовской вулканоструктуры южного приморья (Россия) // Доклады Академии наук. – 2014. – Т. 454, № 5. – С. 570.
75. Дистлер В.В., Юдовская М.А., Прокофьев В.А. Гидротермальное платиновое оруденение месторождения Ватерберг (Трансвааль, Республика Южная Африка) // Геология рудных месторождений. – 2000. – Т. 42, № 4. – С. 363.
76. ГОСТ 12559.1-82 Сплавы платино-иридиевые. Методы анализа. – М. : ИПК Издательство стандартов, 1982. – 5 с.
77. Wolowicz A., Hubicki Z. Adsorption characteristics of noble metals on the strongly basic anion exchanger Purolite A-400TL // Journal of Materials Science. – 2014. – Vol. 49. – P. 6191.
78. Kalyakina O.P., Kononova O.N., Kachin S.V., Kholmogorov A.G. Ion exchange recovery of rhenium and its determination in aqueous solutions by diffuse reflection spectroscopy // Bull. Korean Chem. Soc. – 2004. – Vol. 25, No. 1. – P. 79.
79. Zinovyev V.G., Mitropolskiy I.A., Loginov Y.E. Determination of Major, Minor and Trace Element Compositions of the Gd₂O₂S:Pr,Ce Scintillation Ceramics with Neutron Activation Analysis // World Journal of Nuclear Science and Technology. – 2014. – No. 4. – P. 139.
80. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. Серия: Аналитическая химия элементов. – М. : Наука, 1975. – 264 с.
81. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics // J Am Chem Soc. – 1947. – Vol. 69. – P. 2836.
82. Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. – М. : Мир, 1973. – 375 с.

83. Krizhanovsky A.A. Kinetic models describing the sorption of fat-soluble physiologically active substances highly ordered inorganic silicon containing materials // Sorption and chromatographic processes. – 2014. – Vol. 14, No. 5. – P. 784.
84. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Ленинград : Химия, 1970. – 336 с.
85. Timofeev K.L., Usoltsev A.V., Naboychenko S.S., Maltsev G.I. The kinetics study of the simultaneous sorption of indium and iron ions on polyfunctional cation exchange resin // Bulletin of Omsk University. – 2015. – № 3. – С. 55.
86. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В. Методы исследования ионитов. – М. : Химия, 1976. – 208 с.
87. Seong H.J., Nahor H.B., Kamyar H. Drug Release Properties of Polymer Coated Ion-Exchange Resin Complexes: Experimental and Theoretical Evaluation // Journal of pharmaceutical sciences. – 2007. – Vol. 96, No. 3. – P. 918.
88. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия вольфрама. Серия аналитическая химия элементов. – М. : Наука, 1976. – 240 с.
89. Таланов В.М., Житный Г.М. Ионные равновесия в водных растворах. – М. : Издательский дом Академии естествознания, 2007. – 95 с.
90. James J.F. Thermodynamic Properties of Chloro-Complexes of Silver Chloride in Aqueous Solution // Journal of Solution Chemistry. – 1985. – Vol. 14. – No. 12. – P. 865.
91. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И., Земсков С.В. Новые данные по химии соединений золота в растворах // Известия Сибирского отделения АН СССР, сер. хим. наук. – 1976. – Т. 4, № 2. – С. 24.
92. Никерова Л.Н., Таужнянская З.А., Дорохина Л.Н. Тугоплавкие металлы, их сплавы и соединения. Справочник. – М. : ФГУП ЦНИИЭИцветмет, 2001. – 484 с.
93. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в горных породах // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555.
94. Коржинский М.А., Ткаченко С.И., Романенко И.М. Геохимия и рениевая минерализация высокотемпературных струй вылькана Кудрявый, остров Итуруп, Курильские острова // Известия АН. – 1993. – Т. 1, № 300. – С. 627.
95. Данченко В.Я. Геологическое положение и вещественно-генетические типы оруденения редких и благородных металлов в Южно-Охотском регионе Тихоокеанского обрамления. – Южно-Сахалинск : ИМГиГ ДВО РАН, 2003. – 227 с.
96. Знаенский В.С., Коржинский М.А. Рениит, ReS_2 - природный дисульфид рения из фумарол вулкана кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова) // Записки Российского

- минералогического общества. – 2005. – Т. 84, № 5. – С. 32.
97. Юшкин Н.П., Асхабов А.М., Ракин В.И. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. – СПб. : Наука, 2005. – 581 с.
98. Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Неженский И.А. О металлоносности диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна // Минеральные ресурсы России: экономика и управление. – 2010. – № 5. – С. 19.
99. Иванов В.В., Ханчук А.И., Фокин К.С. Диктионемовые сланцы: комплексность стратиформного благородно-редкометалльно-уранового оруденения // Труды XIII междунар. научн. конф. «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». – Тбилиси, 2014. – С. 75.
100. Бокк Р. Методы разложения в аналитической химии. – М. : Химия, 1984. – 432 с.
101. Гума В.И., Демидов А.М., Иванов В.А. Нейтронно-радиационный анализ. – М. : Энергоатомиздат, 1984. – 64 с.
102. Курбанов Б.И., Арипов Г.А., Гапурова О.У. Применение ядерно-физических методов для определения рения и других элементов в технологических продуктах медеплавильного производства // Горный вестник Узбекистана. – 2007. – Т. 28, № 1. – С. 82.
103. Зиновьев В.Г., Митропольский И.А., Окунев И.С., Шуляк Г.И. Исследования проявления золота оруднения в углеродистых породах методом инструментального нейтронного активационного анализа (ИНАА) в ПИЯФ КНЦ // Золото фенноскандинавского щита : материалы международной конференции. – Петрозаводск, 2013. – С. 202.
104. Zinoviev V.G., Egorov A.I., Shulyak G.I. Neutron activation analysis of the tagamite and suevite from the Kara astrobleme // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2015. – Vol. 306, No. 1. – P. 1.
105. 41-08-214-04 О. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. – М. : ВИМС, 2004. – 90 с.
106. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. – Иркутск : Иргиредмет, 1999. – 786 с.
107. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. Металлургия благородных металлов. 2-е изд. – М. : Metallurgia, 1987. – 432 с.
108. Бакиев С.А., Рахмонов Ж. Активационный анализ: методология и применение. – Ташкент : ФАН, 1990. – 71 с.

109. Метелев А.Ю. Нейтронно-активационное определение группы сопутствующих элементов в объектах золоторудных месторождений // В кн.: Активационный анализ. Методология и применение. – Ташкент : ФАН, 1990. – 82 с.
110. Sokolov A.V., Zolotov Y.A. Extraction decrease of microelements at indium removal from bromide solutions by tributyl phosphate // Zhurnal neorganicheskoi khimii. – 1972. – Vol. 17, No. 4. – P. 1123.
111. Sokolov A.V., Zolotov Y.A. Electrophoresis method for studying state of bromide complexes in extracts // Zhurnal neorganicheskoi khimii. – 1976. – Vol. 21, No. 2. – P. 507.
112. Карандашев В. К., Кузнецов Р. А., Гражулене С. С. // Журнал аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 4. – С. 624.
113. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. – М. : Наука, 1973. – 264 с.
114. Мищенко К.П., Равделя А.А. Краткий справочник физико-химических величин. 7-е изд. – Ленинград : Химия, 1974. – 200 с.
115. Корсаков А.С., Жукова Л.В. Теоретическое обоснование и экспериментальное исследование процесса термозонной кристаллизации-синтеза при получении высокочистых галогенидов серебра и одновалентного таллия // Бутлеровские чтения. – 2014. – Т. 37. – № 3. – С. 18.
116. Николаева Н.М. Химические равновесия в водных растворах при повышенных температурах. – Новосибирск : Наука, 1982. – 153 с.
117. Кузнецов Р.А. Нейтронно-активационный анализ ртути высокой чистоты. Анионообменное хроматографическое разделение ртути. – Ташкент : ИЯФ АН УзССР, 1988. – 120 с.
118. Savitsky V., Mansurov L. Condensation peculiarities of MnHgTe layers in mercury glow discharge // International Conference on Solid State Crystals – Materials Science and Applications. – Warsaw, 1998. – P. 268.
119. Katz A., Malik R. J. Long-wavelength semiconductor devices, materials, and processes // The Materials Research Society. – Pittsburgh, 1990. – Vol. 216. – P. 224.
120. Георгитсех Е. И. Получение и свойства эпитаксиальных слоев $Mn_xHg_{1-x}Te$ и $Cd_xHg_{1-x}Te$ // Известия высших украинских учебных заведений. – 1990. – Т. 33, № 3. – С. 96.
121. Belew W.L., Wilson G.R. Spectrophotometric determination of ruthenium by thiocyanate // Anal. Chem. – 1961. – Vol. 7, No. 33. – Pp. 886.
122. Меднис И.В. Сечения ядерных реакций, применяемых в нейтронно-активационном анализе. – Рига : Зинатне, 1991. – 119 с.

123. Firestone R.B. Table of Isotopes. – Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, 1998. CD-ROM.
124. The Nuclear Energy Agency. JAVa-based Nuclear Information Software 4.0. – Paris: The Nuclear Energy Agency, 2013. CD-ROM.
125. Ito Y., Yoshida H., Fujii H., Toda G., Takeuchi H., Tsukuda Y. Hot isostatic pressed $Gd_2O_2S:Pr,Ce,F$ translucent scintillator ceramics for x-ray computed tomography detectors // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 27, No. 8. – Pp. 1371.
126. Rossner W., Ostertag M., Jermann F. Properties and applications of gadolinium oxysulfide based ceramic scintillators // *Physics and chemistry of luminescent materials.* – 1998. – Vol. 98, No. 24. – Pp. 187.
127. Marin S., Cornejo S., Jara C. Determination of trace level impurities in uranium compounds by ICP-AES after organic extraction // *J. Anal. Chem.* – 1996. – Vol. 355. – P. 680.
128. Nguyen Thi Kim Dung, Doan Thanh Son, Huynh Van Trung. Application of Atomic Absorption Spectrometry for the Quantitative Determination of Metallic Impurities in Pure Uranium Compounds // *Analytical Science.* – 2002. – Vol. 18, No. 11. – Pp. 1263.
129. Kirkbright G.F., Snook R.D. The Determination of Some Trace Elements in Uranium by Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Using a Graphite Rod Sample Introduction Technique // *Applied Spectroscopy.* – 1983. – Vol. 37, No. 1. – P. 11.
130. Lucy A., Gureli L., Elchuk S. Determination of trace lanthanide impurities in nuclear grade uranium by coupled-column liquid chromatography // *Analytical Chemistry.* – 1993. – Vol. 65, No. 22. – P. 3320.
131. De Corte F., Lierde S.V. Determination and evaluation of fission k_0 -factors for correction of the $^{235}U(n,f)$ interference in k_0 -NAA // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2001. – Vol. 248, No. 1. – P. 97.
132. Serrano J., Bertin V., Bulbulian S. Elution of ^{235}U fission products through a calcined hydrotalcite-packed column // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* – 2002. – Vol. 254, No. 1. – P. 91.
133. Armelin M., Piasentin R. Instrumental neutron activation analysis for determining Mo in uranium containing materials // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* – 1996. – Vol. 214, No. 6. – P. 509.
134. Ozek F., Ortaovali A.Z. Optimum timing parameters in thermal neutron activation analysis of uranium using delayed neutron counting // *Turkish J. of Nuclear Sciences.* – 1981. – No. 8. – P. 37.
135. Rosenberg R.J., Zilliagus R. Determination of impurities in nuclear fuel element components by neutron activation analysis // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* – 1993. –

Vol. 169, No. 1. – P. 113.

136. Karandashev V.K., Grazhulene S.S., Yakovlev Y.V. Neutron activation analysis of $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ using extraction chromatography // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1986. – Vol. 106, No. 4. – P. 223.
137. Serrano J., Bulbulian S. Separation of ^{132}Te and ^{99}Mo produced by ^{235}U fission // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2003. – Vol. 257, No. 2. – P. 445.
138. Ganjali M.R. Novel method for the fast separation and purification of molybdenum(VI) from fission products of uranium with aminofunction-alized mesoporous molecular sieves (AMMS) modified by dicyclohexyl-18-crown-6 and S-N tetradentate Schiff's base // *Analytical Letters*. – 2005. – Vol. 38, No. 11. – P. 1813.
139. Hasilkar S.P., Manolkar R.B., Jadhav A.V. Separation of fission ^{99}Mo from irradiated uranium using differential volatility // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2002. – Vol. 251, No. 2. – P. 277.
140. Manolkar R.B., Hasilkar S.P., Jadhav A.V. Separation of fission ^{99}Mo from irradiated uranium using differential volatility // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2002. – Vol. 251, No. 2. – P. 273.
141. Nazari K., Ghannadi-Maragheh M., Shamsaii M., Khalafi H. A new method for separation of ^{131}I , produced by irradiation of natural uranium // *Applied radiation and isotopes*. – 2001. – Vol. 55, No. 5. – P. 605.
142. Kim J.I. Monostandard activation analysis: evaluation of the method and its accuracy // *Journal of Radioanalytical Chemistry*. – 1981. – Vol. 63, No. 1. – P. 121.
143. Lederer C.M., Shirley V.S. *Tables of isotopes*. 7th ed. – New York: John Wiley and Sons, 1978. – 1523 p.
144. Trubey D., Blosser T.V. Correction factors for foil activation measurements of neutron fluxes in water and graphite, ORNL, Oak Ridge, Neutron Physics Annual Progress Rep. 2842, 1959. – 204 p.
145. Gwozdz R. Standardization problems in inaa of large organic samples // *Czechoslovak Journal of Physics. Suppl. D*. – 2006. – Vol. 56. – P. D229.
146. Robu E., Giovani C. Gamma-ray self-attenuation corrections in environmental samples // *Romanian Reports in Physics*. – 2009. – Vol. 61, No. 2. – P. 295.
147. Sullivan C.P., Donachie M.J., Morral F.R. A critical survey of cobalt-base superalloy development with emphasis on the relationship of mechanical properties to microstructure // In: *Cobalt-base superalloys - 1970* / Ed. by Sullivan C. Brussels: Centre d'information du cobalt, 1970. – P. 72.

148. Мамиканян С.В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. – М. : Атомиздат, 1976. – 278 с.
149. Маренков О.С., Комяк Н.И. Фотонные коэффициенты взаимодействия в рентгенологическом анализе. – Ленинград : Энергоатомиздат, 1988. – 221 с.
150. Антрощенко Л.В. Сцинтилляционные кристаллы и детекторы ионизирующего излучения на их основе. – Киев : Наукова думка, 1998. – 311 с.
151. Wurm M., Von Feilitzsch F., Göger-Neff M., Lachenmaier T., Lewke T., Meindl Q., Möllenberg R., Oberauer L., Peltoniemi J., Potzel W., Tippmann M., Winter J. Detection potential for the diffuse supernova neutrino background in the large liquid-scintillator detector LENA // The physics potential of the lena detector. – 2010. – Vol. 41, No. 7. – P. 1749.
152. Schön R., Winkler G., Kustchera W. A Critical Review of Experimental Data for the Half-Lives of the Uranium Isotopes ^{238}U and ^{235}U // Applied Radiation and Isotopes. – 2004. – Vol. 60. – P. 263.
153. Holden N.E., Hoffman D.C. Spontaneous Fission Half-Lives for Ground-State Nuclides // Pure and Applied Chemistry. – 2000. – Vol. 72, No. 8. – Pp. 1525.
154. Garcia-Torano E. Alpha-Particle Emission Probabilities in the Decay of ^{238}U // Applied Radiation and Isotopes. – 2000. – Vol. 52, No. 3. – P. 591.
155. Browne E., Tuli J.K. Nuclear Data Sheets for A = 234 // Nuclear Data Sheets. – 2007. – Vol. 108, No. 3. – P. 681.
156. Hadler J.C., Bigazzi G., Guedes S. Spontaneous ^{238}U Fission Half-Life Measurements Based on Fission-Track Techniques // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2003. – Vol. 256, No. 1. – P. 155.
157. Von Gunten H.R., Grütter A., Reist H.W. Ground-State Spontaneous-Fission Half-Lives of Uranium Isotopes // Physical Review C. – 1981. – Vol. 23, No. 3. – P. 1110.
158. Akovali Y.A. Nuclear Data Sheets for A = 234 // Nuclear Data Sheets. – 1994. – Vol. 71, No. 1. – P. 181.
159. Wang S., Brice P.B., Barmick S.W., Moody K.J., Hulet E.K. Radioactive Decay of U234 via Ne and Mg Emission // Physical Review C. – 1987. – Vol. 36, No. 6. – P. 2717.
160. Tuli J.K. Nuclear wallet cards. 8th ed. – New York : National nuclear data center, Brookhaven National Laboratory, 2011. – 121 p.
161. Artna-Cohen A. Nuclear Data Sheets for A = 228 // Nuclear Data Sheets. – 1997. – Vol. 80, No. 3. – P. 723.

162. Browne E. Nuclear Data Sheets for A = 212 // Nuclear Data Sheets. – 2005. – Vol. 104., No. 2. – P. 427.
163. Browne E. Nuclear Data Sheets for A = 235,239 // Nuclear Data Sheets. – 2003. – Vol. 98, No. 3. – P. 665.
164. Gunten R. von, Grütter A., Reist H.W., Baggenstos M. Ground-state spontaneous-fission half-lives of uranium isotopes // Phys. Rev. C. – 1981. – Vol. 23. – P. 1110.
165. Chatani H. A measurement of the averaged cross section for the $^{232}\text{Th}(n, 2n)^{231}\text{Th}$ reaction with a fission plate // Nucl.Instrum.Methods. – 1983. – Vol. 205, No. 3. – P. 501.
166. Arinc A., Be M.M. Recommended data // Laboratoire national Henri Becquerel. 2015. (Электронный ресурс) – Режим доступа: http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm (дата обращения: 13.March.2016).
167. Köhler M., Degering D., Laubenstein M. A new low-level g-ray spectrometry system for environmental radioactivity at the underground laboratory Felsenkeller // Applied Radiation and Isotopes. – 2009. – Vol. 67. – P. 736.
168. DIN 25482-5 Limit of Detection and Limit of Decision for Nuclear Radiation Measurements – Part 5: Counting Measurements by High Resolution Gamma Spectrometry, Neglecting the Influence of Sample Treatment. – Berlin : Beuth Verlag, 1993.
169. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. – М. : Химия, 1976. – 286 с.
170. Бойд Д.Е., Адамсон А.В., Майерс Л.С. Хроматографический метод разделения ионов. – М. : Издательство иностранной литературы, 1969. – 333 с.
171. Wołowicz Z., Hubicki A. Adsorption characteristics of noble metals on the strongly basic anion exchanger Purolite A-400TL // J Mater Sci. – 2014. – Vol. 49. – P. 6191.
172. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15, № 1. – С. 87.
173. Елькин Т.Э., Пасечник В.А., Самсонов Т.В. Термодинамика ионного обмена. – Минск : Наука и техника, 1968. – 263 с.
174. Shi T., Wang Z., Liu Y., Jia S., Chanming D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 161. – P. 900.
175. Singha B., Das S.K. Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2011. –

- Vol. 84. – P. 221.
176. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. 2-е изд. – М. : Химия, 1988. – 464 с.
177. Choy K.K.H., Ko D.C.K., Cheung C.W., Porter J.F. Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 271, No. 2. – P. 284.
178. Cheung W.H., Szeto Y.S., McKay G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan // *Bioresour Technol.* – 2007. – Vol. 98. – P. 2897.
179. Vasanth K.K., Ramamurthi V., Sivanesan S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash // *J Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. 284. – P. 14.
180. Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К., Свешникова Д.А. Кинетика и термодинамика сорбции ионов тяжелых металлов на монтмориллонит содержащей глине // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2015. – Т. 15, № 5. – С. 672.
181. Никифорова Т.Е. Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.06 / Т.Е. Никифорова – Иваново, 2014. – 365 с.
182. Okewale A.O., Babayemi K.A., Olalekan A.P. Adsorption Isotherms and Kinetics Models of Starchy Adsorbents on Uptake of Water from Ethanol – Water Systems // *International Journal of Applied Science and Technology*. – 2013. – Vol. 3, No. 1. – P. 35.
183. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochemistry*. – 1999. – Vol. 34. – P. 451.
184. Chen T., Yao C. A film-diffusion-based adsorption kinetic equation and its application // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2017. – Vol. 119. – P. 87.
185. Ho Y.S. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // *Separ. Purif. Methods*. – 2000. – Vol. 20, No. 2. – P. 189.
186. Тимофеев Д.П. Кинетика одсорбции. – М. : Издательство АН СССР, 1962. – 252 с.
187. Malkoc E., Nuhoglu Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis* // *Chemical Engineering and Processing*. – 2007. – Vol. 46. – P. 1020.
188. Vysotskii V.I. Controlled spontaneous nuclear γ decay: Theory of controlled excited and radioactive nuclei γ decay // *Phys. rev. C*. – 1998. – Vol. 58. – No. 1. – P. 337.
189. Кабина Л.П., Лисин С.С. Программа анализа спектров задержанных совпадений в среде Windows // Тезисы докладов 61-й Международной конференции по проблемам ядерной

спектроскопии и структуре атомного ядра. – Саров, 2011. – С. 217.

190. Rich C.W., Helmer R.G. Nuclear Data Sheets for $A = 161$ // Nucl. Data Sheets. – 2000. – Vol. 90, No. 4. – P. 645.
191. Loginov Y.E. Change in the Observed Half-Life of an Excited Nuclear State under Conditions of a Resonance Environment // Physics of Atomic Nuclei. – 2010. – Vol. 73, No. 1. – P. 36.