

С 413

Ш-954

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

13 - 3654

Я. Шукуров

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ  
С ПОМОЩЬЮ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ

051 - ГЕОФИЗИКА

Автореферат диссертации на соискание ученой  
степени кандидата технических наук

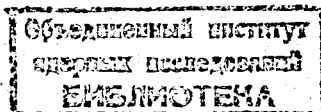
Дубна 1967 г.

Я. Шукуров

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ  
С ПОМОЩЬЮ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ

051 - ГЕОФИЗИКА

Автореферат диссертации на соискание ученой  
степени кандидата технических наук



Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций, Объединенного института ядерных исследований (г.Дубна).

Научный руководитель:  
член-корреспондент  
АН СССР

Г.Н.Флеров

Официальные оппоненты:

Доктор физ.мат.наук -

Б.Г.Ерозолимский

Кандидат хим. наук -

Д.И.Лейпунская

Ведущее предприятие

Институт Горного Дела АН СССР

Автореферат разослан

1968 г.

Защита диссертации состоится

1968 г. на заседании

Совета по присуждению ученых степеней Всесоюзного научно-исследовательского института ядерной геофизики и геохимии (ВНИИЯГГ) по адресу: г.Москва, ул.Дерзавинская, 9 (тел. В-1-30-66).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ВНИИЯГГ.

Ученый секретарь совета

кандидат технических наук:

Т.Д.Ильина.

Развитие науки и техники, увеличение масштабов употребления количества минерального сырья, необходимость в наличии сверхчистых материалов для решения ряда задач и т.д. за последнее десятилетие сделали исключительно важной задачей определения элементного состава вещества. При этом в зависимости от характера исследования к методу анализа предъявляются самые различные требования.

Иногда очень важно установить содержание в образце одного определенного элемента, иногда необходимо за короткое время узнать спектр элементов, входящих в состав многокомпонентной системы и т.д.

Все это привело к появлению различных методов элементного анализа, основанных на знании химических и физических свойств элементов.

Принципиально новые методы анализа были созданы на основе достижений в области ядерной физики. Важную роль в этом сыграли, с одной стороны, создание ядерных реакторов и ускорителей заряженных частиц и успехи в изучении взаимодействия ядерных излучений с веществом, а, с другой стороны, разработка высокочувствительных детекторов ядерных излучателей.

Говоря об использовании ускорителей заряженных частиц надо отметить, что до последнего времени в литературе сообщалось об использовании лишь легких ускоренных ядер, таких как протоны, дейтроны и ионы гелия-3.

Теоретическое рассмотрение особенностей реакций с участием тяжелых ионов (тяжелыми ионами принято называть ускоренные ядра элементов более тяжелых, чем гелий) показывает, что методы определения элементов с помощью тяжелых ионов могут оказаться перспективными.

Короткий пробег тяжелых ионов в твердых материалах позволяет применять их как инструмент для анализа составов поверхностных слоев шириной от нескольких атомных слоев до нескольких микрон, что дает возможность исследовать одну из важных задач геологии - абсорбцию элементов на поверхности геологических образцов, минералов и т. п. Кроме того применение тяжелых ионов может значительно расширить возможности методов измерения толщины поверхности пленок. Возможно также измерение градиента концентрации элементов по глубине образца, и, наконец, проведение элементного анализа различных образцов.

Для этих целей могут быть применены различные ядерные взаимодействия тяжелых заряженных частиц с ядрами элементов анализируемого образца. Однако до настоящего времени исследований, посвященных методам элементного анализа с использованием тяжелых ионов, нет.

Настоящая работа имела своей задачей исследование применения ускоренных тяжелых ионов, разработку методов элементного анализа с их участием и выяснение возможностей этих методов /1,2,3/.

Эксперименты проводились на циклотроне У-150 Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований. В опытах в основном были использованы ускоренные ионы  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ .

Работа состоит из введения и трех глав.

Первая глава посвящена рассмотрению физических основ ядерно-физических методов элементного анализа и обзору работ по этой тематике. Рассматриваются методы, в которых применяются как излучения радиоактивных изотопов, так и излучения, получаемые в различных установках. В обзоре отмечаются преимущества и недостатки этих методов и сфера их применения. Приводятся конкретные случаи применения того или иного метода и сравнительная характеристика методов для каждого отдельного случая.

Большое внимание уделено активационным методам анализа веществ на определение различных элементов. Рассматриваются методы, использующие как нейтроны и  $\gamma$ -кванты, так и различные заряженные частицы. Показано преимущество применения заряженных частиц перед нейтронами и  $\gamma$ -квантами для решения некоторых задач.

Во второй главе описывается разработанный нами экспрессный метод элементного анализа веществ по упругому рассеянию ускоренных тяжелых ионов и излагаются результаты нашей расчетной работы о возможностях этого метода,

а также экспериментальные данные, полученные при проведении анализа различных образцов с помощью ионов углерода-12, кислорода-16, хлора-35.

Из кинематики упругого рассеяния известно, что энергия рассеянной частицы с массой ( $m$ ) является функцией массы ядра рассеивателя ( $M$ ) и угла рассеяния ( $\theta_0$ ). Пользуясь формулой, описывающей эту зависимость, легко получить величину относительного массового разрешения метода  $\Delta M/M$ .

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M}{M} &= \frac{1}{2} \frac{\delta E}{E_0} \frac{(1+\gamma)^3}{\gamma(1-\gamma)} \frac{1}{(1-\cos\theta_0)} \frac{1}{2\sqrt{2}} (\sqrt{2+3W} + \sqrt{2+3}) = \\ &= \frac{1}{2} \frac{\delta E}{E_0} f_1(\gamma) f_2(\theta_0) f_3(W), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\gamma = \frac{m}{M}$ ,

$\delta E$  - ширина монолинии на половине высоты,

$W$  - отношение площадей более интенсивной линии к площади менее интенсивной. Эта величина эквивалентна отношению концентраций двух близких по массе элементов, которые необходимо различать.

Зависимость функции  $f_1(\gamma)$  от  $\gamma$  дана на рис. 1. Функция имеет минимум при  $\gamma = 0,268$ . Отсюда видно, что в довольно широкой области  $0,6 > \gamma > 0,1$  значение функции  $f_1(\gamma)$  не сильно отличается от минимального, поэтому для каждой частицы имеется интервал масс анализируемых элементов, для которых можно получить хорошее массовое разрешение.

При правильном выборе массы рассеиваемой частицы и для определенного значения  $f_3(W)$  величина предельного массового разрешения метода будет определяться только шириной монолинии в спектре рассеянных частиц  $\frac{\delta E}{E_0}$ , которая зависит от энергетического разрешения детектора, монохроматичности пучка, толщины мишени и величины телесного угла.

Предполагая  $\frac{\delta E}{E_0} = 0,5\%$ , при следующих значениях остальных параметров в формуле (1)

$\gamma = \gamma_{\text{опт}} = 0,268$ ,  $W = 10$ ,  $\theta_0 = 180^\circ$ ,  
получим, что предельное разрешение по массе  $\frac{\Delta M}{M} = 2\%$ .

Это означает, что избирательность метода при данных условиях настолько высока, что позволяет проводить изотопный анализ.

Рассмотрен также вопрос о чувствительности метода по упругому рассеянию. С использованием формулы Резерфорда для сечения упругого рассеяния найдено выражение для чувствительности:

$$P = C \frac{(dN/dt)_{\min} \epsilon_0}{I Z_m} \frac{(1.98 + 0.015 M^{2/3})^2 \frac{dE/dx}{Z_m}}{\frac{30.7 (1-\gamma)^2}{(\sqrt{\ln 3W} + \sqrt{\ln 3})^2} \left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 \frac{1}{(1+\gamma)^2} (1+\gamma)^4 \frac{\delta E_{nd}}{E_0}} \quad (2)$$

$$= C \frac{\sqrt{(dN/dt)_{\min} \epsilon_0}}{I Z_m} \phi,$$

где  $P$  — предельно обнаруживаемая концентрация элемента в веществе в весовых процентах, чувствительность можно характеризовать величиной  $1/P$ ;

$C$  — постоянная, зависящая от выбора системы единиц;

$(dN/dt)_{\min}$  — минимально допустимая скорость счёта;

$Z_m$  и  $Z_M$  — заряд ядер бомбардирующей частицы и определяемого элемента;

$I$  — поток бомбардирующих частиц;

$\epsilon_0$  — энергия бомбардирующих частиц на единицу массы  $\left(\frac{\text{МэВ}}{\text{нукл}}\right)$ ;

$dE/dx$  — удельные потери энергии частицы с массой  $m$  в веществе;

$\frac{\delta E_{nd}}{E_0} = \left(\frac{\delta E_n}{E_0}\right)^2 + \left(\frac{\delta E_d}{E_0}\right)^2$  — сумма энергетических разрешений пучка и детектора.

В первую группу множителей в формуле (2) вынесены величины, зависящие только от конкретных экспериментальных условий опыта ( $I$ ,  $dN/dt$ ,  $\epsilon_0$ ); они определяют абсолютный уровень чувствительности. К подобным параметрам относится и  $\frac{\delta E_{nd}}{E_0}$ , однако, он более сложным образом входит в формулу и связан с другими параметрами.

На рис. 2 дана серия зависимостей чувствительности от  $M$ . Видно, что при зафиксированном значении  $\frac{\delta E_{nd}}{E_0}$  чувствительность анализа ухудшается с улучшением избирательности для всех элементов. С увеличением массы бомбардирующей частицы при постоянстве всех остальных параметров минимум функции  $\Phi$  смещается в сторону больших масс, уширяется область масс, и уменьшается  $\Phi_{\min}$  (рис. 3).

Абсолютная величина чувствительности определяется конкретными условиями опыта. Например, используя пучок ионов  $^{20}\text{Ne}$  с энергией 1 МэВ/нуклон интенсивностью 1 мка, полагая  $\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\min} = 0,1 \frac{1}{\text{сек}}$ ,  $W = 10$ ,  $\frac{\delta E_{nd}}{E_0} = 1\%$ , воз-

можно получить чувствительность анализа на элементы с массой  $\approx 150$ , равную  $10^{-3}\%$  с точностью  $\pm 10-15\%$ , при избирательности  $\frac{\Delta M}{M} = 5\%$ .

В заключение расчётной части отмечается, что основными параметрами, от которых зависят возможности данного метода анализа, являются ток пучка используемого ускорителя и величина  $\frac{\delta E_{\text{п.д}}}{E_0}$ . Далее в этой же главе дается описание методики проведения анализа и обсуждаются результаты экспериментов по анализу различных образцов. Приводятся спектры упруго рассеянных ионов  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  и  $^{35}\text{Cl}$  на двухкомпонентных и многокомпонентных системах (рис. 4, 5). Характеристики применяемых пучков ионов таковы:

	$E_{\text{мэВ}}$	$\delta E \%$	Ток в мкА
$^{12}\text{C}$	$\approx 35$	$\approx 3,5$	0,1 ускорение на основной гармонике ВЧ
$^{16}\text{O}$	$\approx 15$	2,0	0,05 3-я гармоника ВЧ
$^{35}\text{Cl}$	$\approx 27$	2,5	0,05 3-я гармоника ВЧ

В качестве детектора рассеянных ионов использовался полупроводниковый поверхностно-барьерный кремниевый счётчик с энергетическим разрешением  $\approx 30$  кэВ и рабочей площадью  $\approx 1,0 \text{ см}^2$ .

Полученные результаты с учётом условий опыта хорошо согласуются с расчётными данными.

В третьей главе изложен разработанный нами новый метод активационного анализа веществ, заключающийся в сборе продуктов ядерных реакций и регистрации наведенной под действием ускоренных тяжелых ионов альфа-радиоактивности.

Проанализированы основные закономерности радиоактивного альфа-распада и даны области масс элементов, которые возможно определять данным методом. Описаны также различные методы сбора атомов отдачи и их характеристики с целью оптимального выбора того или иного метода в зависимости от решаемой задачи.

Затем приводится описание методики проведения активационного анализа по наведенной тяжелыми ионами альфа-радиоактивности. На примере определения свинца в различных материалах показаны возможности этого метода.

Описана методика приготовления тонких мишеней (толщиной  $1-2 \text{ мг/см}^2$ ) из минералов, руд и горных пород. Обсужден вопрос о выборе толщины мишени с учётом пробега ядра отдачи и функции возбуждения реакции образования интересующего нас составного ядра. Приводится подробное описание методики облучения, сбора продуктов ядерных реакций и конструкции камеры, где производится облучение мишени.

Облучение мишеней производилось выведенным пучком 4-зарядных ионов углерода-12, ускоренных до энергий 80 Мэв на ускорителе тяжелых ионов У-150 ЛЯР ОИЯИ.

Содержание свинца в мишенях определялось методом сравнения интенсивностей альфа-линий радона-212, образующегося при облучении анализируемого образца и эталона.

Для получения спектров наведенной альфа-радиоактивности применялся полупроводниковый альфа-спектрометр с разрешением  $\approx 30 \text{ кэВ}$  для альфа-линии  $\text{ThC}^1$ . Общий фон спектрометра находился на уровне 0,3 имп/час. Фон в энергетическом районе альфа-линии радона-212 ( $E = 6,26 \text{ Мэв}$ ) практически отсутствовал. Геометрическая эффективность счёта спектрометра равнялась  $\approx 30\%$ .

На рис. 6 приведен калибровочный график зависимости альфа-счёта от процентного содержания свинца в пробах полиметаллических руд. Как видно из рисунка, скорость счёта альфа-частиц линейно возрастает с процентным содержанием свинца.

Под действием ионов углерода-12 с энергией  $\approx 80 \text{ Мэв}$  альфа-радиоактивные продукты дают не только свинец, но и другие элементы с  $Z > 72$ , а также некоторые редкоземельные элементы (например, празеодим и неодим). Каждому из этих элементов при анализе будет соответствовать в альфа-спектре своя характерная альфа-линия. По интенсивности таких характерных альфа-линий можно делать количественные оценки о содержании всех этих элементов в образце при одном анализе.

Чувствительность метода с применением ионов углерода-12 для определения свинца в рудах, минералах и горных породах равнялась  $10^{-4}\%$  при относительной ошибке 5-10%.

В качестве примера применения активационного анализа по наведенной альфа-радиоактивности были проведены опыты по определению свинца в алюминиевых фольгах, химреактивах и циклотронных мишенях, применяемых для синтеза трансурановых элементов <sup>14/</sup>.



Таблица 1. Содержание свинца в алюминиевых фольгах

№ образца	Толщина в мк	Содержание свинца в мкг/см <sup>2</sup> .
1	7	0,02
2	6	0,03
3	6	0,03
4	7	0,04

Таблица 2. Содержание свинца в химреактивах, используемых в процессе приготовления циклотронных мишеней

№№ пп	Реактив	Объем пробы в миллилитрах	Содержание свинца в мкг
1	H <sub>2</sub> O (бидистиллят)	100	0,07
2	HCl (особой чистоты)	100	0,12
3	HNO <sub>3</sub> (особой чистоты)	100	0,02
4	Лак <sup>x</sup>	100	1,20

<sup>x</sup>/3%-раствор нитроклетчатки в амилацетате, ацетоне, спирте.

С применением активационного анализа свинца с помощью ионов углерода-12 отработан ионообменный метод очистки лантана и америция от примесей свинца и изготовлены мишени из америция, содержащие 0,01 мкг свинца на 1 мг америция.

На основании проведенных опытов можно сказать, что активационный метод с помощью тяжелых ионов может с успехом применяться для определения свинца и соседних элементов не только в пробах из минералов, руд и горных пород, но и в различных образцах (фольги, химреактивы, растворы и т.д.).

## В ы в о д ы

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработан экспрессный метод элементного анализа, основанный на измерении энергетического спектра упруго рассеянных тяжелых ионов на большие углы от анализируемого образца.

а) Экспериментально получена чувствительность метода при времени анализа 5-10 минут и токе падающего пучка ионов  $\approx 0,02$  мка для элементов середины и конца периодической системы, равная  $\approx 10^{-2}\%$ . Относительная ошибка анализа 10-15%. С увеличением содержания анализируемых элементов точность анализа значительно возрастает.

б) Произведен теоретический расчёт избирательности и чувствительности метода в зависимости от области масс анализируемых элементов и условий опыта. Даны рекомендации для достижения наилучшей чувствительности ( $10^{-3}$  -  $10^{-4}\%$ ) анализа при хорошей избирательности для разных рассеиваемых частиц.

На основе анализа двухкомпонентных образцов показана справедливость произведенных расчётов.

в) На примере анализа проб полиметаллических руд показана возможность проведения полного анализа многокомпонентных систем.

г) Показаны преимущества применения тяжелых ионов для анализа по упругому рассеянию.

д) Разработанный метод анализа по упругому рассеянию тяжелых ионов может быть применен для определения элементов на поверхности различных образцов (из-за малого пробега тяжелых ионов в твердых материалах). При последовательном удалении исследованного слоя с поверхности образца метод позволяет изучать распределение адсорбированных на образце (минерал, геологический объект и т.д.) элементов по глубине образца, знание которого очень важно в геологических исследованиях.

2. Разработан новый метод активационного анализа горных пород, руд и минералов с помощью ускоренных тяжелых ионов, при котором идентификация и количественное определение анализируемого элемента производится по наведенной под действием тяжелых ионов альфа-радиоактивности.

а) В отличие от известных методов активационного анализа предлагаемый метод позволяет производить сбор продуктов ядерных реакций, что имеет определенные преимущества.

б) Разработана методика приготовления тонких (толщиной 1–3 мг/см<sup>2</sup>) прочных мишеней из горных пород, руд и минералов без химического разрушения образца.

в) На примере определения содержания свинца в различных материалах активацией ионами углерода-12 показаны возможности метода. Чувствительность метода при токе пучка  $\approx$  1–2 мка и времени анализа меньше 1,5 часа оценена  $\approx$  10<sup>-4</sup>%, без химического разрушения образца. С оптимизацией условий опыта (повышением коэффициента сбора продуктов реакции, увеличением потока падающих частиц и т.д.) и применением короткоживущих альфа-активностей чувствительность метода может быть повышена на один-два порядка.

г) Показано, что метод применим для анализа на содержание тех элементов, для которых неприменимы или затруднены нейтронный активационный, гамма-активационный и другие методы анализа, и имеет хорошую избирательность, позволяющую проводить анализ одновременно на все элементы, дающие альфа-радиоактивность под действием тяжелых ионов.

Основное содержание диссертации докладывалось и обсуждалось на:

1) Всесоюзном семинаре "Состояние и перспективы развития ядерно-геофизических методов поисков и разведки полезных ископаемых Сибири и Дальнего Востока" 11–15 ноября 1966 г., Новосибирск;

2) Первой республиканской научно-теоретической конференции молодых учёных, аспирантов и преподавателей АН Таджикистана и ВУЗов республики. 23–26 октября 1967 г., Душанбе и опубликовано в следующих работах:

1. С.А.Карамян, Я.Шукуров. Препринт ОИЯИ, Р-2098 Дубна (1965).
1. С.А.Карамян, Я.Шукуров. Атомная энергия, т.20, в.1 (1966).
2. С.А.Карамян, Я.Шукуров. Препринт ОИЯИ 13-3495, Дубна (1967)
3. С.А.Карамян, Я.Шукуров. Препринт ОИЯИ 13-3486, Дубна (1967).
4. К.А.Гаврилов, Ю.С.Короткин, Я.Шукуров. Препринт ОИЯИ, 13-3380, Дубна (1967).

Рукопись поступила в издательский отдел

30 декабря 1967 года.

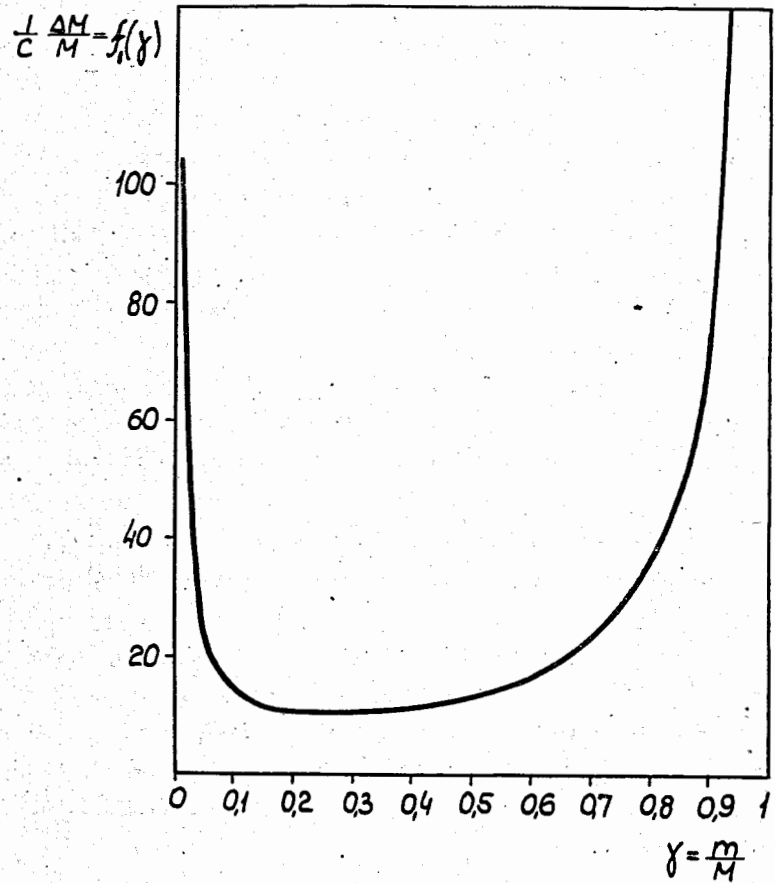


Рис. 1. Зависимость относительной избирательности от величины  $\gamma = \frac{m}{M}$ .

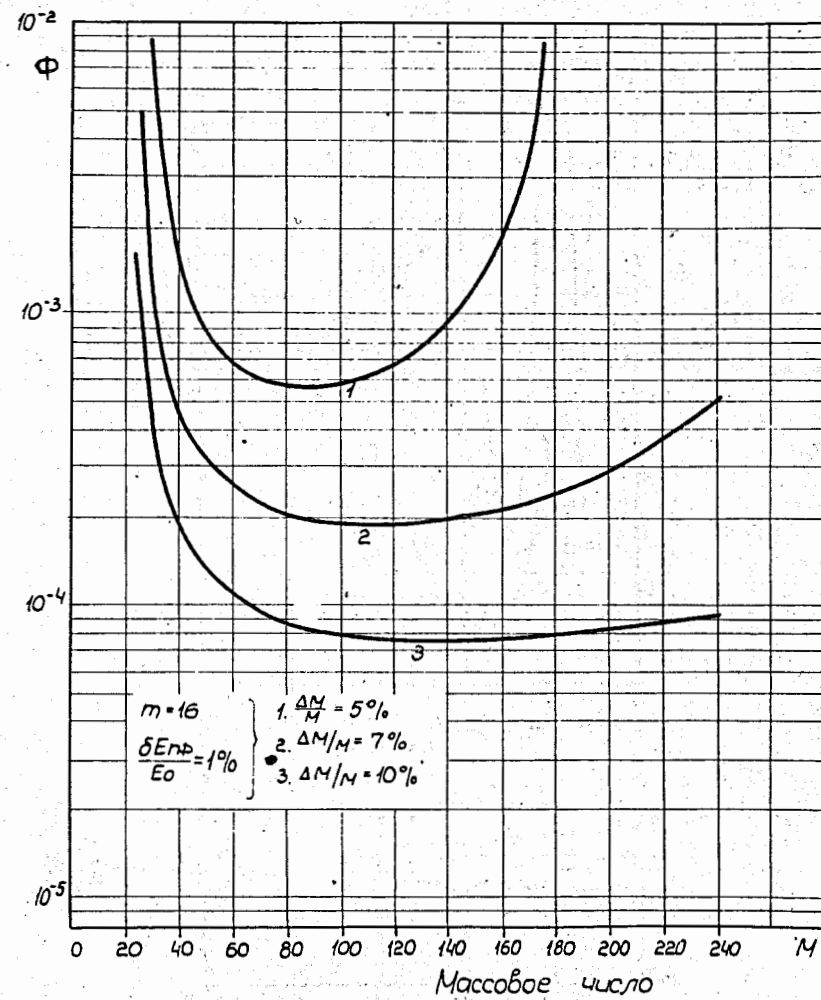


Рис. 2. Зависимость чувствительности от массового числа определяемого элемента при использовании ионов кислорода-16.

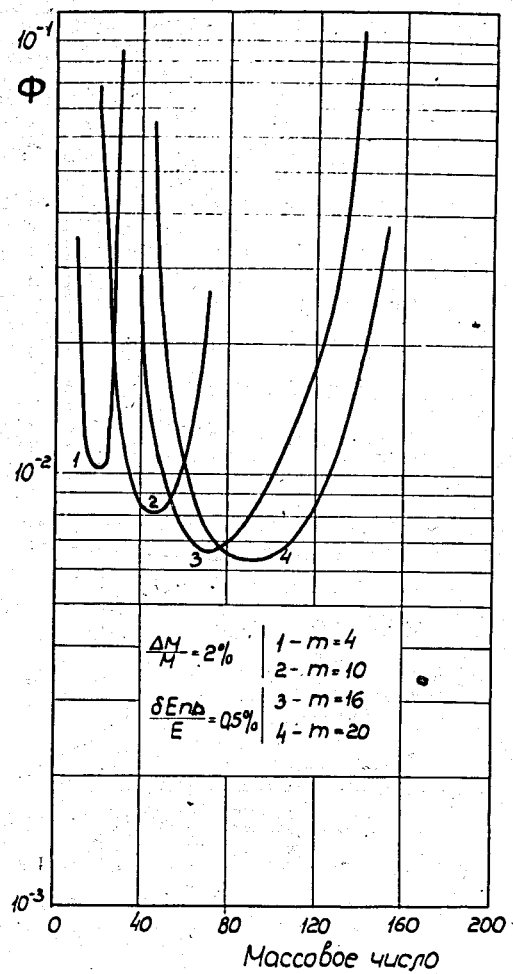


Рис. 3. Зависимость функции  $\Phi$  от массового числа определяемого элемента для разных бомбардирующих частиц при заданных значениях избирательности ( $\frac{\Delta M}{M} = 2\%$ ) и энергетического разрешения пучка ионов и детектора ( $\frac{\delta E_{nd}}{E_0} = 0,5\%$ ).

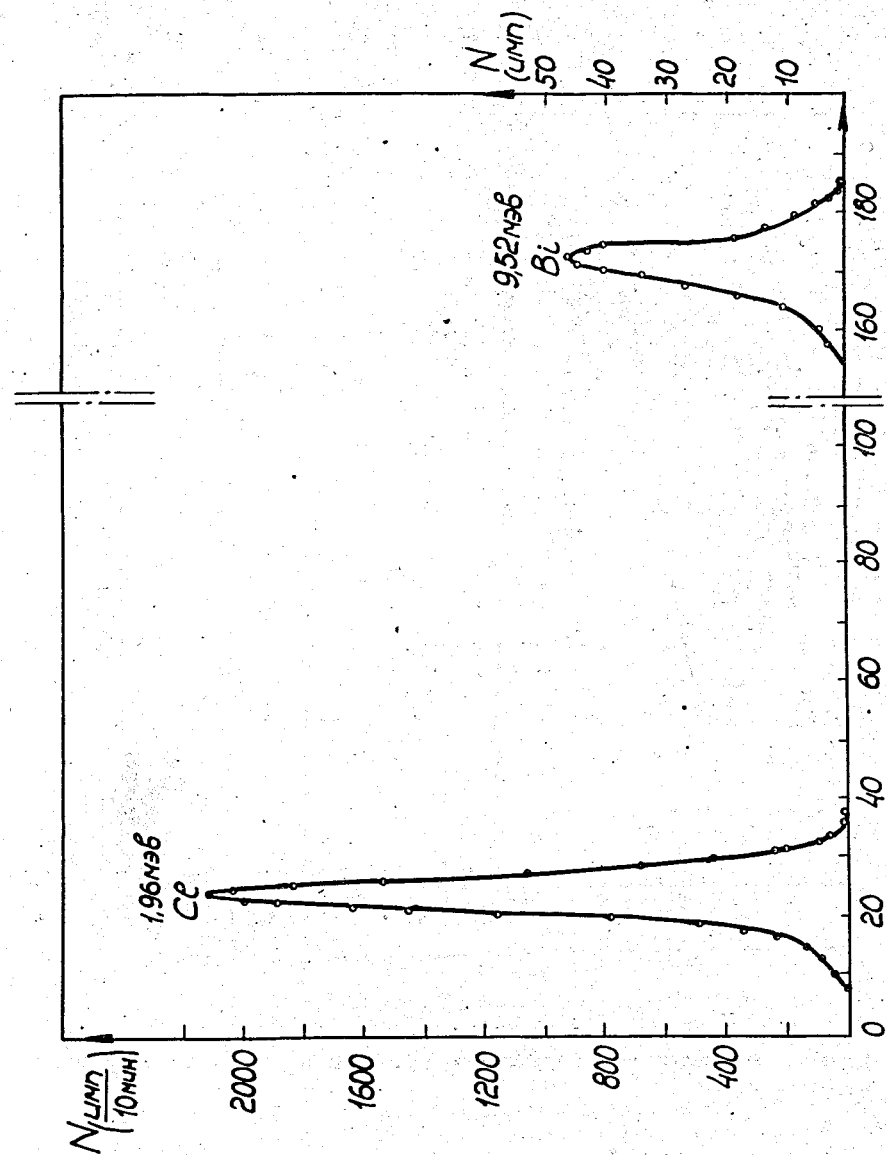


Рис. 4. Спектр рассеянных ионов кислорода-16 на мишени, содержащей NaCl и

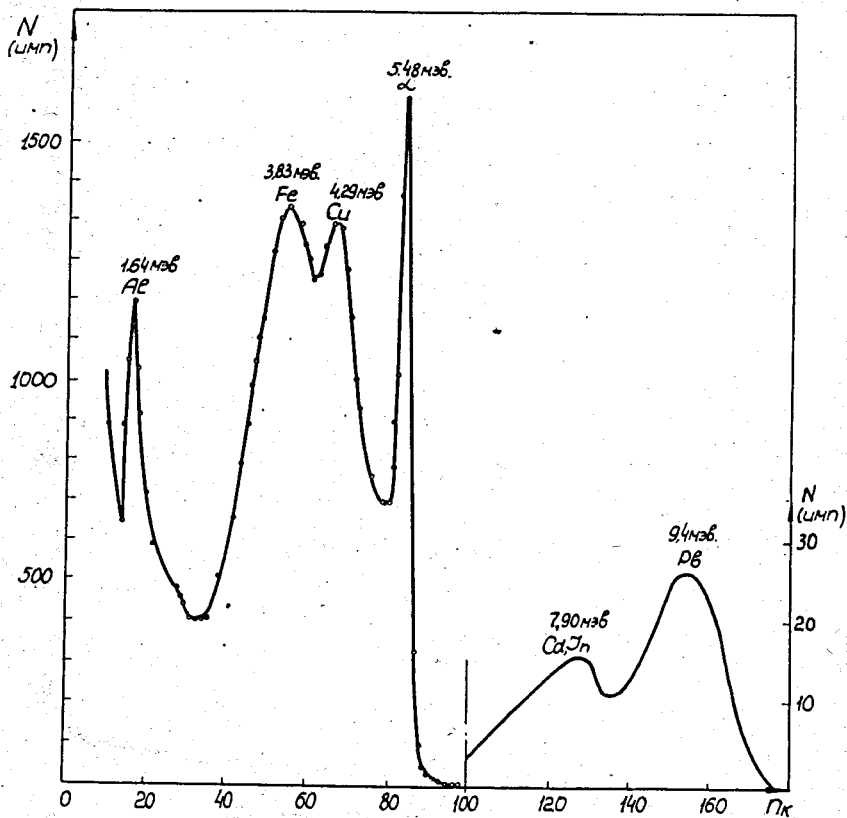


Рис. 5. Спектр рассеянных ионов кислорода-16 на мишени из пробы полиметаллической руды.

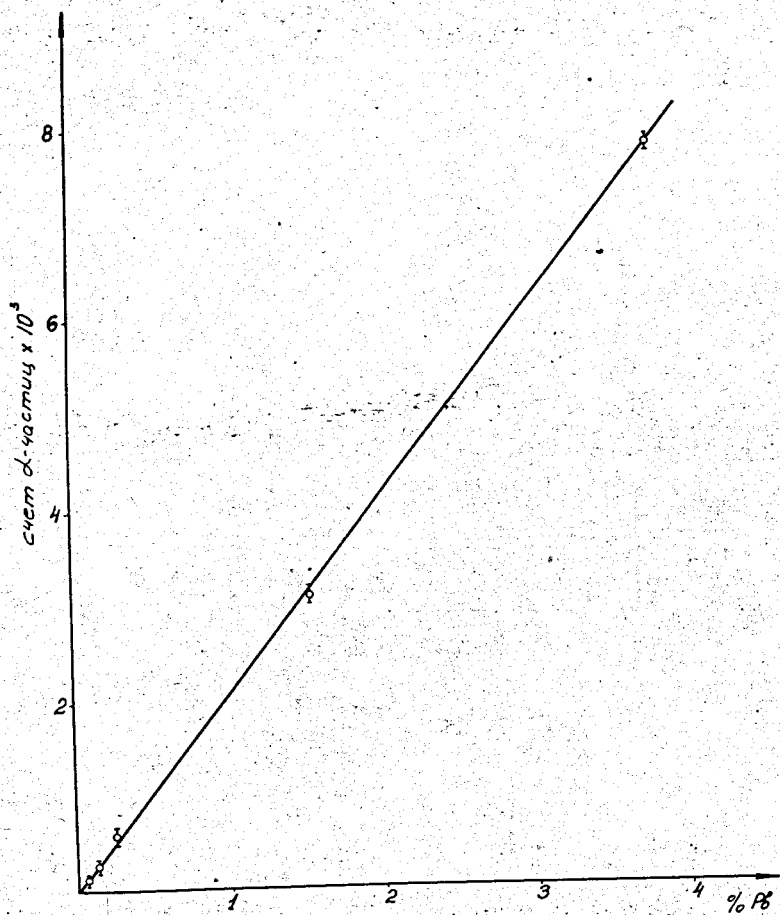


Рис. 6. Калибровочный график зависимости альфа-счета от процентного содержания свинца в пробах полиметаллических руд.