

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



13 - 8849

ф-716

18/III-75

Г.Н. Флеров, В.Я. Выропаев

3032/2-75

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ
НОВЕЙШИХ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ДЛЯ РЕШЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

1975

13 - 8849

Г.Н. Флеров, В.Я. Выропаев

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ
НОВЕЙШИХ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ДЛЯ РЕШЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Направлено в "Бюллетень химического общества ГДР"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Одним из направлений использования атомной энергии в мирных целях, усиленно развивающимся последние 20 лет, является использование ядерно-физических методов анализа элементного состава различных объектов. К настоящему времени эти методы из уникальных, малодоступных превратились в одно из самых мощных средств решения современных научно-технических аналитических задач как для определения ультрамалых концентраций, так и для производства массового анализа в технологии.

Развитие современной науки и техники характеризуется быстрым ростом требований к высокочувствительным аналитическим методам. Это вызвано, с одной стороны, ростом производства и потребления сверхчистых материалов, с другой стороны, - привлечением к использованию в технике редких и рассеянных элементов, а также снижением концентраций потребляемых металлов в рудных месторождениях промышленного значения. Если рассмотреть требования к чувствительности анализов во времени, то они возросли от 10^{-2} - 10^{-3} ‰ в 30-е годы до 10^{-10} - 10^{-11} ‰ в наше время для отдельных новейших отраслей науки и технологии /рис. 1/. Подобные чувствительности анализа в подавляющем большинстве, оказывается, возможны лишь современным ядерно-физическим методам. С другой стороны, технология отраслей промышленности, производящих те или иные материалы - от черной и цветной металлургии до кристаллохимии - до сих пор требует массового экспрессного анализа во многих точках технологических схем на уровне от 10^{-1} ‰ и выше. Кроме того, вставшая остро в последнее время перед человечеством проблема кризиса окружающей среды ставит в первую очередь задачи массового аналитического контроля объектов экосферы в масштабах стран и континентов и, в том числе, задачи элементного анализа на такие элементы, как ванадий, кадмий, ртуть, свинец и др.¹¹

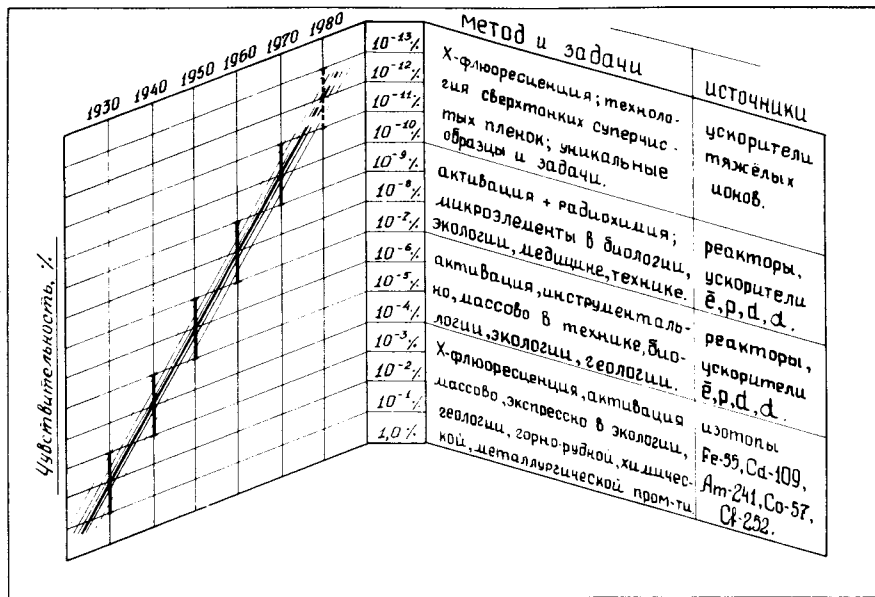


Рис. 1. Диаграмма роста потребностей науки и техники к чувствительности элементных анализов по годам; аналитические задачи и средства их решения в зависимости от требуемой чувствительности анализа.

При этом потребность в количестве анализов на уровне 10^{-5} - 10^{-7} ‰‰, проводимых раз в неделю, месяц, сезон, определяется в несколько миллионов в год для таких промышленно-развитых стран, как США и СССР, а на уровне 10^{-2} - 10^4 ‰‰, когда анализ проводится несколько раз в сутки, эта потребность определяется десятками миллионов анализов в год.

Развитие техники ядерно-физических методов анализа позволило создать для этих целей спектрометрические устройства, отличающиеся компактностью, экономичностью, доступностью и низкой стоимостью, которые широко внедряются для аналитических целей в промышленное производство и для контроля экосферы.

Сущность любого ядерно-физического /в некоторых случаях - атомно-физического/ метода определяется осуществляемой с определенным сечением той или иной реакцией на потоке каких-либо частиц определенной энергии и интенсивности, т.е.

$$A \approx N \cdot f \cdot \sigma$$

где A - количество образовавшихся радиоактивных атомов /продукт реакции/ из исходного количества атомов N ; f - поток частиц /интенсивность/ с энергией E ; σ - сечение реакции взаимодействия частиц-снарядов с энергией E и атомов анализируемого элемента N в пробе.

Эта основная формула активационного анализа выглядит математически элементарно, но за ее простотой скрываются значительные явления материального и интеллектуального плана - реализация этой простой зависимости на практике требует больших финансовых расходов и привлечения высококвалифицированных кадров и определяется: 1/ конкретной аналитической задачей и ее значительностью; 2/ типом реализуемой ядерной /атомной/ реакции, т.е. фактически типом физической установки - реактора, ускорителя, изотопного источника и т.д.; 3/ качеством анализирующих спектрометрических систем и детекторов.

Таким образом, организация любого ядерно-физического метода определяется символическим треугольником /рис. 2/, все углы которого имеют строго направленные прямые и обратные связи. Интересна эволюция этого треугольника, вернее, эволюция "веса" каждого угла.

Еще несколько лет назад объект для исследования, аналитическая задача "подгонялись" под уровень параметров физической установки - источника потока частиц, а качество аналитических решений в значительной мере определялось качеством спектрометрической аппаратуры.

Количество анализов было весьма ограниченным, качество анализов достигалось применением методов радиохимии, что существенно снижало роль собственно активационного анализа.

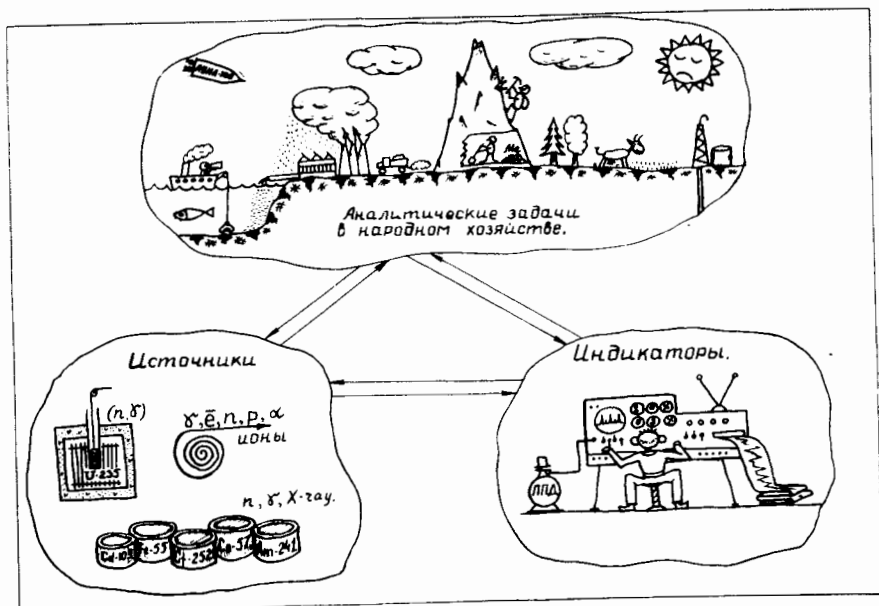


Рис. 2. Схема "треугольника", символизирующего организацию ядерно-физических методов анализа.

Подобная ситуация объясняется тем, что основное назначение создаваемых физических установок определялось либо фундаментальными исследованиями свойств материи и различных физических явлений /ускорители/, либо исследованиями характеристик и материалов будущих источников энергии /реакторы/. Кроме того, спектрометрия, будучи основана на пропорциональных счетчиках и сцинтилляторах, требовала для получения информации в большинстве задач применения методов радиохимии, т.е. для каждого анализа требовались большие затраты сил и, следовательно, он был дорогостоящим. Появление в последние годы полупроводниковых детекторов /ППД/ высокого разрешения резко изменило ситуацию. Оказалось, что ППД уже чисто инструментально способны решать широкий круг аналитических задач для различных отраслей науки и техники. Параллельно с развитием техники детектирования и спектрометрии шли поиски

в области создания экономичных и безопасных физических устройств специально для использования их в аналитике. Успехам в этом направлении способствовал весь опыт создания и развития атомной науки и техники. Исследования в ядерной физике в 1960-70 гг потребовали создания новых методов индикации ядерных излучений, обладающих исключительно высокой чувствительностью и селективностью. Вместе с тем [полученная важнейшая информация как о структуре ядра, так и об элементарных частицах привела к необходимости создания ускорителей на сверхвысокие энергии, а также ускорителей тяжелых ядер вплоть до Xe_{54} , U_{92} и мощных реакторов типа ИБР-2^{1/1}, СМ-2^{2/2}. Эти успехи подготовили базу для создания таких широко доступных источников излучений, как, например, микротроны, ускорители тяжелых ионов на базе циклотронов типа У-180 и У-150, массовое использование радиоизотопных источников, получающихся как побочный продукт при работе исследовательских и промышленных атомных реакторов. Эти же успехи способствовали развитию полупроводниковой техники детектирования и организации промышленного производства ППД для научных и прикладных целей.

И мы сегодня можем с удовлетворением констатировать, что параметры физических установок, детекторов и спектрометров находятся на таком уровне, при котором их можно рекомендовать к внедрению в многочисленные отрасли народного хозяйства, и капитальные затраты на организацию ядерно-физических аналитических лабораторий будут оправданы экономически. Другими словами, сегодня уже та или иная народнохозяйственная аналитическая задача определяет, какими средствами ядерной физики ее можно решить /безусловно, имеются в виду проблемы, когда другие аналитические методы не конкурентноспособны/.

В качестве примера нам хотелось бы привести опыт использования в целях аналитического контроля атомного реактора на Норильском горно-металлургическом комбинате в СССР³. Реактор типа РГ-1М мощностью 100 кВт был сооружен специально для активационного анализа технологических продуктов комбината от исходного сырья

до товарной продукции и, как уже сейчас ясно, полностью себя оправдал как в научно-техническом плане его использования, так и в инженерно-экономическом плане его создания и эксплуатации. Более того, наличие реактора в системе такого сложного химико-металлургического комплекса, каким является Норильский комбинат, позволило производить промышленные исследования оптимальных технологических режимов с использованием короткоживущих изотопов, производимых в реакторе, непосредственно на действующих технологических схемах. Наконец, именно в связи с аналитическими возможностями атомного реактора оказалось возможным приступить к изучению экологических проблем, связанных с деятельностью Норильского комбината в условиях Крайнего Севера.

Таким образом, рассматривая наш символический треугольник /рис. 2/, мы видим, что именно "угол - аналитические задачи" в случае Норильского комбината определил "угол - физические установки" даже на уровне относительно дорогостоящего устройства, каким является реактор, и при более детальном рассмотрении, которое мы здесь опускаем, определил набор детекторов и анализирующих приборов для тех или иных конкретных задач.

В общем случае, рассматривая возможности ядерно-физических методов анализа для решения аналитических задач народного хозяйства, можно утверждать, что в настоящее время нет каких-либо проблем методического характера при анализе практически всех элементов, производимых и потребляемых обществом. Наш опыт и знания в этой области находятся на достаточном уровне и весь вопрос заключается в том, чтобы постановка аналитической задачи соответствовала уровню инженерных и экономических решений. Эти задачи в масштабах страны относятся к:

- химической промышленности;
- к выяснению влияния биологических функций микроэлементов в сельском хозяйстве, медицине /диагностика и лечение/, общей биологии;
- к массовому многоэлементному анализу в воздухе, воде, почве и объектах живой природы.

Не рассматривая конкретно каждую из вышеназванных крупных аналитических проблем в части их инженерно-технического исполнения средствами ядерной физики - такая задача в рамках данной статьи невыполнима - мы хотели бы остановиться на некоторых новейших устройствах, которые можно было бы рекомендовать для решения каждой вышеназванной задачи.

Из физических установок - источников частиц - необходимо указать на разработанный в Институте физических проблем АН СССР под руководством проф. С.П.Капицы циклический ускоритель электронов - микротрон ⁴. На рис. 3 дана схема и основные параметры микротрона, созданного в Лаборатории ядерных реакций в Дубне. Основные достоинства этой машины - простота конструкции, малые габариты, надежность и простота эксплуатации и относительно низкая стоимость. При этом машина обеспечивает достаточно мощные интегральные потоки тормозных фотонов - $n \cdot 10^{13}$ фотон/с и фотонейтронов - $n \cdot 10^{11}$ нейтрон/с.

При использовании в качестве тормозной мишени таких металлов, как бериллий или уран, возможно получение удельных потоков $n(10^8 - 10^9)$ нейтрон/см²сек с энергетическим спектром, близким к спектру нейтронов деления ³.

Для сравнения можно привести поток нейтронов в каналах для активационного анализа на Дубненском реакторе ИБР-30 - он также находится на уровне $n(10^8 - 10^9)$ н/см²сек. при максимальной мощности реактора в 30 кВт ⁴.

Такие потоки нейтронов обеспечивают абсолютную чувствительность анализа по широкому ряду элементов $10^{-6} - 10^{-9}$ г. Поток тормозных гамма-квантов с регулируемой энергией путем отбора электронов с соответствующей орбиты микротрона обеспечивает избирательную по энергиям связи нейтронов фотоактивацию

нужных элементов в сложной матрице и обеспечивает относительную чувствительность анализа на уровне 10^{-3} - 10^{-5} ‰, что удовлетворяет требованиям большинства вышеназванных задач.

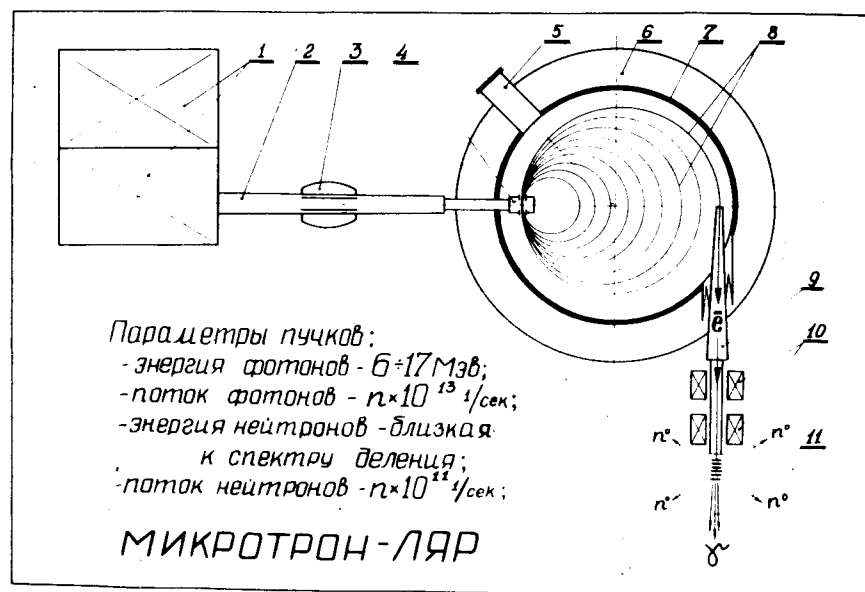


Рис. 3. Схема микроотрона ЛЯР на 17 МэВ. 1 - ВЧ-система; 2 - волновод; 3 - ферритовый вентиль; 4 - резонатор; 5 - патрубок к вакуум-системе; 6 - магнит ф 100 см; 7 - вакуумная камера; 8 - орбиты ускоряемых электронов; 9 - выводной канал пучка электронов; 10 - магниты, фокусирующие пучок электронов; 11 - тормозная мишень.

В перспективе сочетание микроотрона с подкритическими сборниками - размножителями нейтронов /рис. 4/, которые также не представляют особой технической и эксплуатационной сложности, позволит получить тепловые потоки до 10^{10} - 10^{11} нейтрон/см²сек.

Рассматривая современный уровень спектрометрии, отмечая революционизирующее значение широкого внедрения полупроводниковых детекторов /в том числе и в активационном анализе/, мы особо хотели бы остано-

виться на X-спектрометрии с использованием тонких полупроводниковых детекторов. Имеющиеся в продаже в настоящее время тонкие ППД /как кремниевые, так и германиевые/ имеют разрешение на уровне 150 электронвольт. Строгость характеристического рентгеновского излучения и его постоянный квантовый выход существенно упрощают их количественную и качественную обработку с применением как элементарных вычислительных средств, так и машинной обработки. В то же время эти детекторы позволили нам решить целый ряд кардинальных задач, а именно /7/.

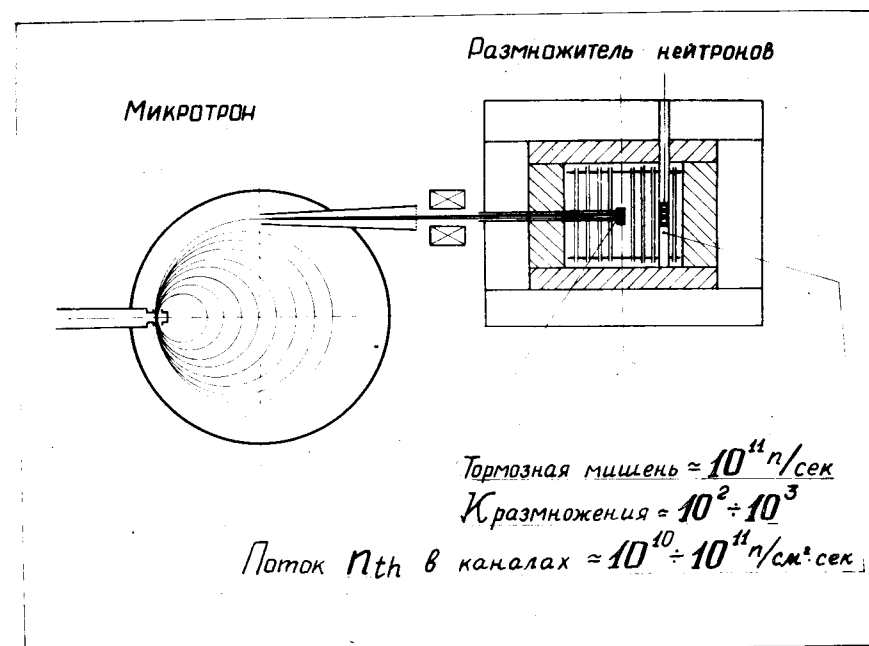


Рис. 4. Схема системы "Микроотрон-размножитель нейтронов".

1. При активации образцов любым способом /нейтроны, γ -кванты, протоны и т.д./ большинство образующихся радионуклидов испускают X-лучи за счет процессов изомерии, К-захвата и электронной конверсии.

Поскольку эффективность регистрации X-лучей /для Si [Li] - до 30 кэВ, для Ge [Li] - до 80 кэВ/ практически 100%-ная, а для основных матричных элементов эффективность регистрации высокоэнергетичных гамма-квантов очень мала, то таким образом решается проблема фона от комптоновского рассеяния, сильно мешающего при использовании ППД большого объема. Например, для таких радионуклидов в любых природных средах, как Au-196, U-239, Th-233, Tl-202, Pb-205, именно работа с тонкими ППД позволила нам создать надежные методы инструментального анализа с чувствительностью до 10^{-6} - 10^{-8} г/г.

2. Наиболее эффективным использование этих детекторов оказалось в рентгенофлуоресцентном анализе, причем для объектов практически всех вышеназванных отраслей народного хозяйства. Поскольку для возбуждения X-лучей при этом не требуются такие капитальные установки, как реакторы или ускорители, а необходимы лишь радионуклиды типа Fe-55 /5,9 кэВ/, Cd-109 /22,1 кэВ/, Am-241 /59 кэВ/, Co-57 /122,136 кэВ/, ясно, что устройства с этими изотопами дешевы, малогабаритны и их можно без труда доставлять в любую точку территории или точку технологической схемы. Именно X-спектрометры для флуоресцентного анализа с радионуклидами могут взять на себя массовый экспресс-анализ с чувствительностью до 10^{-1} % в таких областях, как черная и цветная металлургия, горнорудная промышленность, химическая промышленность и особенно повсеместный массовый оперативный контроль экологических объектов - контроль состояния воздуха, воды, почвы, объектов живой природы.

При чувствительности 10^{-3} - 10^{-1} % время анализа на 3-5 определяющих данную пробу элементов составляет 5-15 мин⁸. При этом имеются все технические средства для создания многоточечных систем с единым аналитическим центром, который получает от детекторов - датчиков в местах контроля закодированную информацию, обрабатывает ее и выдает полную картину аналитического состояния всей системы контроля.

Работы в этом направлении имеют еще более интересную перспективу - использование электрических тер-

мохолодильников освободит от хлопот, связанных с необходимостью иметь сосуды Дьюара с жидким азотом для поддержания нужной температуры ППД, что устранит практически последний "минус" для самого широкого внедрения X-спектрометров в технику.

3. С использованием X-спектрометров связана наиболее чувствительная методика элементного анализа, которая когда-либо существовала. Имеется в виду возбуждение X-лучей заряженными частицами, ускоренными на циклотронах. Сечения возбуждения X-лучей тяжелыми ионами, например, ионами ксенона, ускоренными на циклотроне У-300 в Дубне, достигают величин $\approx 10^9$ барн для Мо, $\sim 10^5$ барн для Вi и т.д. При этом чувствительность анализа достигает 10^{-13} - 10^{-14} г/г.

Подбирая Z ионов, можно существенно и весьма эффективно снизить фон тормозного излучения за счет резонансных эффектов, когда сечение возбуждения возрастает в $n \times 10^4$ раз по сравнению с кулоновским возбуждением⁹.

У читателя не должно остаться впечатления, что для сверхчувствительного анализа необходима машина типа уникального дубненского циклотрона У-300. На циклотронах типа У-120 и У-150, на электростатических генераторах успешно реализуется целый ряд высокочувствительных методов анализа. Например, при ускорении ионов $^{14}\text{N}^{+5}$ и $^{16}\text{O}^{+6}$ до энергии 5 МэВ/нуклон, сечения возбуждения L-уровней тяжелых элементов /Hg, Tl, Вi / достигают $\sim 10^4$ барн и по мере уменьшения Z определяемых элементов возрастают до 10^6 барн для K-уровней в районе $Z = 10$ (F, Na, Mg)^{8/}.

Данный аналитический метод может быть успешно применен в технологии тонких сверхчистых пленок в электронной промышленности, где допустимые примеси не должны превышать уровня 10^{-7} - 10^{-8} %. Более того, даже такие легкие ядра, ускоряемые на циклотронах, как протоны и альфа-частицы, могут быть успешно применены для анализа как по X-флуоресценции для определения тяжелых и средних элементов с чувствительностью 10^{-5} - 10^{-6} г, так и для определения легких элементов - Be, B, C и выше по реакциям типа (α, R_x) , (α, n) ,

(α, p), (p, p), (p, n), (d, n) и др. К сожалению, индикация элементов легче хрома путем возбуждения X-лучей пучками легких ядер очень затруднительна по целому ряду причин /фон тормозного излучения, недостаточное разрешение детекторов в области ниже 5 кэВ/. Однако осуществление ядерных реакций в этой области позволяет реализовать индикацию по испускаемым нейтронам и протонам. При этом, используя пучки легких ядер диаметром 3-5 мкм¹¹ можно получить четкую картину локального распределения компонент по поверхности материала, а если изменять энергию частиц, то и по его глубине¹².

В этой области имеется еще много неиспользованных возможностей, и нам кажется, что исследования и методические разработки в этом направлении очень полезны и перспективны, и использование для этих целей имеющихся в социалистических странах ускорителей типа У-120 и У-150 будет весьма эффективным как в научном, так и в практическом аспектах.

Мы остановились лишь на некоторых новейших достижениях ядерной физики и возможности их использования для решения аналитических задач. Мы сделали это умышленно, ибо преследовали цель - показать в настоящей статье, что эти достижения уже сегодня с полной ответственностью можно рекомендовать большинству отраслей народного хозяйства для массового внедрения. И, продолжая исследования по созданию новых и совершенствованию известных ядерно-физических методов анализа, необходимо прилагать максимум усилий для внедрения уже достигнутого в жизнь - в конце концов это цель любого научного исследования.

Литература

1. В.Д.Ананьев, Д.И.Блохинцев и др. Сообщение ОИЯИ, 13-5392, Дубна, 1969.
2. С.М.Файнберг и др. АЭ, том 17, вып. 6, 1964, стр. 452.
3. А.М.Щетинин, В.Н.Никитин и др. АЭ, том 38, вып. 2, 1975, стр. 97.
4. С.П.Капица, В.М.Мелехин. Микротрон, М., Наука, 1969.

5. В.К.Бровцын и др. "Экспериментальное исследование микротрона как источника нейтронов для активационного анализа". АЭ, т. 32, вып. 5, 1972.
6. Нго Куонг Быу, В.Я.Выропаев и др. Препринт ОИЯИ, P12-6810, Дубна, 1972.
7. В.Г.Субботин, Ю.П.Харитонов, В.Я.Выропаев, В.Ф.Кушнирук. Препринт ОИЯИ, 13-7963, Дубна, 1974.
8. J.A. Cooper. Nucl. Instr. & Meth., 106, 525-538 (1973).
9. GSI 73-11, Sept. 1973, Darmstadt.
10. F. Folkman, J. Borggreen, A. Kjeldgaard. Nucl. Instr. & Meth., 119., 117-123 (1974).
11. T.V. Pierce, P.E. Peck, D.R.A. Cuff. J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1963 (1974).
12. Г.Н.Флеров. Препринт ОИЯИ, P7-7571, Дубна, 1973.
13. B. Commoner. The Closing Circle. Nature, Man, Technology. New York, 1971.

Рукопись поступила в издательский отдел
4 мая 1975 года.