

объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

1597/2-81

30/11-81

P6-80-840

В.М.Вахтель, Н.А.Головков, Р.Б.Иванов,
М.А.Михайлова, А.Ф.Новгородов, Ю.В.Норсеев,
В.Г.Чумин, Ю.В.Юшкевич

АЛЬФА-РАСПАД $^{210,208,206,204}\text{At}$ И ^{212}Fr

Направлено на XXXI Совещание по ядерной
спектроскопии и структуре атомного ядра,
Самарканд.

1980

ВВЕДЕНИЕ

За последнее время наблюдается широкое развитие ядерно-физических методов анализа элементов и их внедрение в различные отрасли народного хозяйства. Применение ядерно-физических методов позволяет значительно уменьшить трудоемкость проведения анализов, повысить их чувствительность и точность. Одним из примеров успешного использования ядерно-физических методов является разработка и применение активационного анализа для определения содержания золота в геологических пробах и технологических продуктах, получаемых в процессе обогащения породы, содержащей золото. Актуальность применения активационного анализа для этих целей обусловлена большой стоимостью и трудоемкостью обычного пробирного анализа и ограниченностью его применения для анализа проб с содержанием золота менее 1 г/т.

Активация золота может быть осуществлена несколькими способами. Наиболее распространенными являются два из них: 1/ использование реакции радиационного захвата нейтрона

$^{197}\text{Au}(n, \gamma) ^{198}\text{Au}$ с образованием β -активного изотопа ^{198}Au / $T_{1/2} = 2,7$ дня/, распад которого сопровождается испусканием γ -кванта с энергией 411,9 кэВ, и 2/ возбуждение изомерного состояния золота $^{197}\text{Au} / T_{1/2} = 7,2$ с/, переход которого в основное состояние сопровождается испусканием γ -квантов с энергией 279 кэВ.

Для осуществления активации золота могут быть использованы различные источники нейтронного и гамма-излучений. В зависимости от требуемой чувствительности анализа применяются следующие источники излучений:

- 1/ нейтроны ядерного реактора /поток $\sim 10^{13}$ н/см²·с/;
- 2/ нейтроны и тормозное излучение, получаемые на линейных ускорителях электронов и микротронах /поток гамма-квантов $\sim 10^{13} - 10^{14}$ кВ/см²·с и нейтронов $\sim 10^8 - 10^9$ н/см²·с/;
- 3/ радиоизотопные нейтронные источники ($^{252}\text{Cf}, \text{Sb}(\gamma) + \text{Be}$ и др. с выходом $10^9 - 10^{10}$ н/с).

Весьма существенной для практического использования источников активации является возможность их широкого применения на местах и достижение высокой чувствительности анализов. К сожалению, эти требования находятся в противоречии друг с другом. Наибольшая чувствительность анализов / 10^{-9} г/г/ достигается на ядерных реакторах, которые имеют ограниченное

распространение. Наиболее простыми и доступными для широкого использования являются радиоизотопные источники, обеспечивающие значительно более низкую чувствительность анализов $/10^{-6}$ г/г/. Промежуточное положение занимают ускорители электронов, например, микротроны, сочетающие относительную простоту установки с относительно высокой чувствительностью анализов.

В данной работе приводится описание разработанной в Лаборатории ядерных реакций методики анализа золота с использованием интенсивного источника ускоренных электронов, конвертируемых в нейтроны.

ИСТОЧНИК ЭЛЕКТРОНОВ

Для получения интенсивного потока электронов нами использовался малогабаритный циклический ускоритель - микротрон, разработанный в ИФП АН СССР под руководством профессора С.П.Капицы^{/1/}. Основные достоинства микротрона - малые размеры и вес, простота и низкая стоимость обслуживания при высокой интенсивности электронного пучка. Диаметр магнита микротрона составляет 1100 мм при весе 1000 кг. Потребляемая электрическая мощность - 15 кВт. Для обслуживания микротрона требуется два человека. Стоимость 1 ч работы ускорителя ~17 руб.

Физические параметры микротрона следующие: электроны ускоряются до энергии 16 МэВ, средний ток электронов 25 мкА, что соответствует средней мощности электронного пучка 0,4 кВт. Ускоренные электроны выводятся из микротрона через магнитный канал и электроновод в центр графитовой призмы и направляются на уран-бериллиевый конвертор, служащий для преобразования потока электронов в нейтронное поле.

УРАН-БЕРИЛЛИЕВЫЙ КОНВЕРТОР И ГРАФИТОВЫЙ КУБ

Наибольший выход нейтронов в реакциях (γ, n) и (γ, f) из доступных материалов имеет уран-238. Выход нейтронов из урана для γ -квантов тормозного спектра с граничной энергией 16 МэВ вдвое больше, чем для свинца. Еще лучшим конвертором мог бы служить уран-235, однако он дорог и труден в эксплуатации. Поэтому в качестве конвертора использовался урановый цилиндр $\phi = 30 \times 30$, заключенный в герметическую оболочку из нержавеющей стали и дополнительно в латунную рубашку для водяного охлаждения /рис. 1/. Пучок электронов направлялся непосредственно на урановый конвертор, без дополнительной тормозной мишени, что позволило поднять выход нейтронов в 1,5-2 раза.

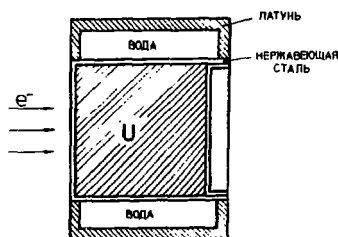


Рис. 1. Урановый конвертор.

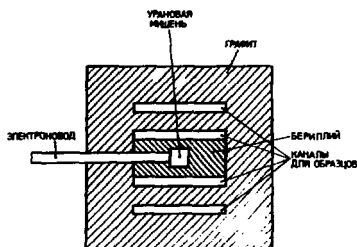


Рис. 2. Графитовая призма для облучения образцов.

Конвертор нейтронов окружен со всех сторон бериллием /рис. 2/, служащим для преобразования рассеянных конвертором γ -квантов в нейтроны и для замедления последних. Размеры бериллиевого блока $50 \times 50 \times 12$ см³. Вся эта конструкция находится в графитовой призме /рис. 2/. Геометрия уран-бериллиевого конвертора и графитовой призмы была выбрана экспериментально для получения наибольшей плотности потока резонансных нейтронов, которая составляет $2 \cdot 10^7$ н/см² с в центре канала для образцов/2/.

Каналы для размещения облучаемых объектов расположены в объеме графитовой призмы параллельно плоскости сложного конвертора нейтронов. Размер каждого канала $50 \times 50 \times 2,2$ см³. Всего имеется четыре канала, два из них расположены выше, два ниже конвертора.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Образцы для анализа на содержание золота упаковывались в полиэтиленовые коробочки $\varnothing = 70 \times 15$ мм. В зависимости от плотности материала пробы масса образца составляла 40 ± 70 г. По нормам пробирного анализа эта навеска считается на грани предствительности, поэтому обычно для анализа использовалось не меньше трех идентичных образцов. Упакованные образцы, размещенные между двумя кадмиевыми листами размером $50 \times 50 \times 0,1$ см³, закладывались в канал в графитовой призме. Всего в один канал помещается 36 образцов или около $1,5 \pm 2,0$ кг. породы.

Наибольшая чувствительность активационного анализа может быть получена в том случае, если наряду с определяемым элементом активируется минимальное количество элементов матрицы. Такая чувствительность достигается лучше всего при использовании

резонансных нейтронов. Поэтому для уменьшения доли тепловых нейтронов, участвующих в облучении, образцы экранировались кадмиевыми листами. При этом заметно повышается селективность определения элементов, имеющих достаточно высокий резонансный интеграл активации, который, например для ^{198}Au , равен 1550 б.

МОНИТОРИРОВАНИЕ НЕЙТРОННОГО ПОТОКА И ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТОВ

Изменение плотности нейтронного потока в плоскости канала и при переходе от одного канала к другому определялось при помощи специальных мониторов. Мониторами служили листочки фильтровальной бумаги $\varnothing = 50$ мм, пропитанные раствором с известным содержанием золота и запаянные в лавсановую пленку. В одном мониторе обычно содержалось 250-270 мкг золота. Такой монитор помещался под каждый образец. Все мониторы были пронумерованы и предварительно взвешены посредством одновременного облучения в одинаковом потоке нейтронов. Разница в активности мониторов является мерой отклонения содержания в них золота от среднего значения. Полученные таким образом поправочные коэффициенты не превышали 1-2%.

Из 36 образцов в канале обычно три являлись заранее приготовленными стандартами с известным содержанием золота. Для изготовления стандарта полиэтиленовая коробочка для пробы заполнялась фильтровальной бумагой, расчлененной на волокна после увлажнения дистиллированной водой. Весь объем был пропитан определенным количеством раствора с известным содержанием золота /50-500 мкг на один стандартный образец/. Использование таких стандартов основывалось на практическом отсутствии поглощения γ -лучини с энергией 412 кэВ в материале измеряемых образцов.

РЕЖИМЫ ОБЛУЧЕНИЯ И ИЗМЕРЕНИЯ АКТИВНОСТИ ОБРАЗЦОВ

После загрузки графитовой призмы образцами проводилось облучение в течение 10 ч при токе ускоренных электронов 25 мкА. Для уменьшения влияния активности матрицы на результаты измерений после облучения проводилось охлаждение образцов в течение 90-100 ч. В результате охлаждения активность таких изотопов как $^{24}\text{Na}/T_{1/2} = 15$ ч/и $^{56}\text{Mn}/T_{1/2} = 2,6$ ч/ практически исчезает. Значительно уменьшается и активность изотопа $^{76}\text{As}/T_{1/2} = 26,5$ ч/. К сожалению, мешающим является и изотоп $^{122}\text{Sb}/T_{1/2} = 55,2$ ч/, имеющий период полураспада, близкий к периоду полураспада $^{198}\text{Au}/T_{1/2} = 64,8$ ч/.

Мышьяк и сурьма имеют гамма-линии 0,559 и 0,564 МэВ соответственно. Край комптоновского распределения от этих линий налагается на аналитическую линию 0,412 МэВ золота-198. Таким образом, сурьма и мышьяк - основные элементы, определяющие величину фона в области линии золота и, следовательно, порог чувствительности и ошибку измерений.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения активности образцов проводились на Ge(Li)-ППД с чувствительным объемом 23 см³ и разрешением 3,5 кэВ на линии 0,412 кэВ. Эффективность регистрации этой линии составляла 3,7%. Каждый образец измерялся 5 мин. Если содержание золота было меньше 1 г/т, то время измерения увеличивалось до 15-20 мин. В качестве счетной аппаратуры использовался 4096-канальный амплитудный анализатор "Титан", позволявший проводить измерения и осуществлять предварительную обработку спектротрической информации^{/3/}.

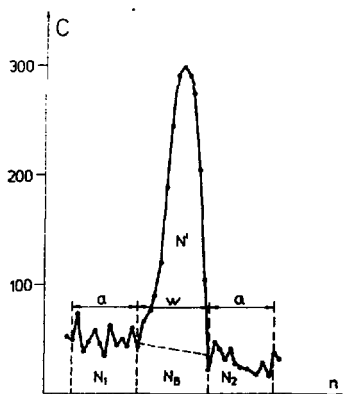
Вычисление площади пика и фона проводилось по следующим известным формулам /рис.3/:

$$N' = N_{\text{total}} - (N_1 + N_2) W / 2a, \quad /1/$$

$$\sigma_{N'} = [N_{\text{total}} + (N_1 + N_2) W^2 / 4a^2]^{1/2}, \quad /2/$$

где $\sigma_{N'}$ - статистическая ошибка определения площади пика. Остальные обозначения даны на рис.3.

Рис.3. Определение площади пика и фона: N_B - площадь фона под пиком; N' - площадь пика; W - ширина пика у основания; a - ширина участков справа и слева от пика, используемых для оценки фона N_B ; N_1 и N_2 - площади фоновых участков справа и слева от пика; C - число событий; n - номер канала.



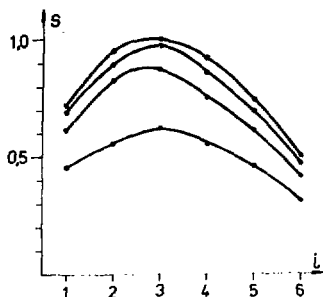


Рис.4. Распределение потока нейтронов в одном из каналов графитовой призмы.

Для учета загрузки системы на вход измерительного тракта наряду с сигналом от Ge(Li) -ППД подавались импульсы с кварцевого генератора частотой $f=100$ Гц. Амплитуда импульсов выбиралась такой, чтобы эти импульсы регистрировались в области спектра, где нет других пиков; обычно это были

каналы с номерами 3800-3900. Зная время измерения образца $t_{\text{изм.}}$ и число зарегистрированных импульсов образцового генератора N_0 , можно определить поправку на мертвое время системы τ :

$$\tau = N_0 / f t_{\text{изм.}} \quad /3/$$

Отсюда площадь пика с учетом мертвого времени будет

$$N = N' t_{\text{изм.}} f / N_0 = f t_{\text{изм.}} [N_{\text{total}} - (N_1 + N_2)W / 2a] / N_0. \quad /4/$$

Для введения поправок, связанных с изменением плотности нейтронного потока от образца к образцу, проводились измерения активностей мониторов. Каждый монитор измерялся 3 раза по 1 мин, и бралось среднее по трем измерениям; активность мониторов колебалась от 700 до 3000 имп/мин. Все результаты измерений приводились к одному моменту времени и учитывалась поправка на содержание Au в мониторах. Монитор с максимальной активностью принимался за 1, и вычислялись активности всех мониторов в относительных единицах. Полученные значения строились в виде графиков для каждого канала/рис.4/, при этом выпадающие точки дополнительно корректировались для сохранения гладкости кривой и находились окончательные значения поправок S_i для каждого образца. Методика измерений стандартов такая же, как и мониторов, только время измерения увеличивалось до 3-5 мин.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА

По полученным результатам измерения стандартов рассчитывалась удельная активность золота для данного облучения в каждом стандарте A_i [1/мин.мкг.]:

$$A_i = N_i / S_i P_i t_{i \text{ изм.}} , \quad /5/$$

где N_i - счет в пике i -го стандарта; S_i - поправка на плотность нейтронного потока; P_i - содержание золота в стандарте /мкг/; $t_{i \text{ изм.}}$ - время измерения, мин.

Из полученных значений A_i вычислялась средняя удельная активность A , которая в дальнейшем использовалась для обсчета результатов измерений образцов:

$$A = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n N_i / S_i P_i t_{i \text{ изм.}} , \quad /6/$$

Полученные значения активности N_i для каждого исследуемого образца приводились к моменту начала измерений стандартов и использовались для определения содержания золота в образцах:

$$P_i = N_i / m_i S_i A t_{i \text{ изм.}} , \quad /7/$$

где P_i - содержание золота в i -м образце в г/т; i и m_i - номер и масса образца; S_i - поправка на поток нейтронов; A - удельная активность 1 мкг золота; $t_{i \text{ изм.}}$ - время измерений i -го образца.

Выражения /1/-/7/ являются основными расчетными формулами, используемыми в работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Разработанная методика была использована для анализа содержания золота в нескольких тысячах образцов. Содержание золота в определяемых образцах находилось в пределах $0,1 \div 500$ г/т, причем подавляющее число образцов содержало менее 20 г/т золота. Часть образцов была параллельно проанализирована химическими методами /около 50 шт./ . На рис.5 приведено сопоставление результатов пробирного и нейтронно-активационного методов анализа. Уравнение кривой регрессии имеет следующий вид: $Y = 1,041X + 0,091$. Коэффициент корреляции $k_{\text{corr}} = 0,98$.

Максимальная чувствительность метода, определяемая 95% вероятностью, составляла для большинства образцов 0,1 г/т.

При этом следует отметить, что в анализируемых пробах содержалось много сурьмы и мышьяка, что заметно повышало порог чувствительности. Точность определения содержания золота в образцах составляла около 10% для содержания 1г/т и 5% - для 10 г/т и более. В области порога чувствительности точность

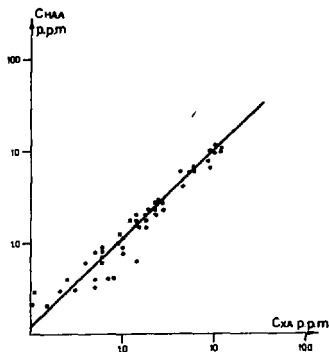


Рис.5. Сопоставление результатов химического и нейтронно-активационного методов анализа.

была наихудшей и колебалась от 70 до 100%. Для проверки воспроизводимости результатов ряд образцов анализировался несколько раз. При этом была получена воспроизводимость, как правило, не хуже 10%.

Вышеприведенная методика позволяет проводить облучение 264 образцов в сутки /эта цифра определяется размерами графитовой призмы/ при облучениях в две смены по 10 ч каждая. Для обеспечения измерений активности такого количества образцов, стандартов и мониторов нейтронного потока необходимо использовать несколько спектрометрических систем, имеющих связь с мини-ЭВМ. Это позволит существенно ускорить и упростить проведение массовых анализов.

Как уже указывалось, чувствительность и точность методики определяется фоном в области аналитической линии золота 0,412 МэВ. Следовательно, уменьшение фона - основной путь повышения чувствительности метода. Для этой цели, как наиболее радикальное средство, можно применять предварительное химическое отделение мешающих элементов матрицы (As, Sb). Второй способ снижения фона - экранирование образцов поглотителями из смеси мышьяка и сурьмы для удаления из спектра резонансных нейтронов, активирующих эти элементы в образце. Однако в связи с трудностью изготовления таких экранов на сотни образцов и сравнительно небольшой эффективностью этого способа /снижение фона в 1,5-2 раза/ он не нашел пока широкого применения.

Другим путем повышения чувствительности метода является повышение интенсивности нейтронного потока за счет увеличения энергии ускоренных электронов микротрона, что будет реализовано на микротроне МТ-22, и повышение эффективности регистрации γ -квантов с энергией 0,412 МэВ. Для этого можно применить два Ge(Li) γ -спектрометра большого объема, расположенных так, чтобы обеспечить 4π -геометрию измерений. Применение дополнительных электронных устройств позволит при этом также снизить отношение пик-фон в области комптоновского распределения, обусловленного мешающими элементами. При необходимости повышения чувствительности применение совокупности этих методов позволит снизить порог обнаружения золота до $\sim 0,02$ г/т.

ВЫВОДЫ

1. Разработана и испытана на большом числе образцов активационная методика определения содержания золота в геологических пробах и продуктах процесса обогащения породы, содержащей золото.

2. Использование микротрона МТ-16, уран-бериллиевого конвертора и графитового замедлителя в качестве источников резонансных нейтронов позволяет проводить массовые анализы на содержание золота с порогом чувствительности не хуже 10^{-7} г/г.

3. Указаны перспективы развития метода, позволяющие в необходимых случаях снизить порог чувствительности анализов до $2 \cdot 10^{-8}$ г/г.

Авторы выражают глубокую благодарность академику Г.Н.Флерову за постоянное внимание к работе и ценные рекомендации, а также Данг Ван Хуонгу и Нгуен Динь Зунгу за помощь при облучении образцов на микротроне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капица С.П., Мелехин В.Н. Микротрон. "Наука", М., 1969.
2. Базаркина Т.В. и др. ОИЯИ, 18-12629, Дубна, 1979.
3. Глейбман Э.М., Жучко В.Е. ОИЯИ, P10-80-51, Дубна, 1980.

Рукопись поступила в издательский отдел
29 декабря 1980 года.