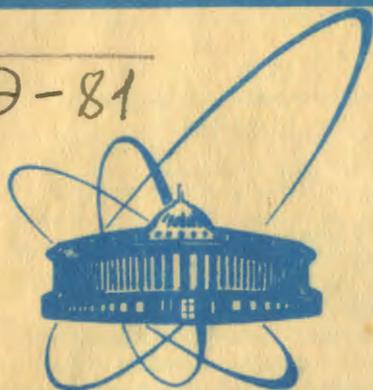


Э-81



♀
СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

2325 / 2-81

11/5-81

18-80-846

А.Эрнандес, Л.П.Кулькина

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УРАНА
МЕТОДОМ АКТИВАЦИИ
ТОРМОЗНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ МИКРОТРОНА

1980

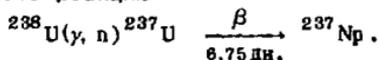
Инструментальные ядерно-физические методы анализа получили большое распространение для определения содержания урана в природных объектах в связи с их высокой чувствительностью и возможностью проведения анализа без разрушения пробы [1].

В нейтронно-активационном варианте анализа урана основан на активации пробы нейтронами, например, реактора или ускорителя, и регистрации гамма-излучения изотопа ^{239}U с $E_{\gamma} = 44; 75 \text{ кэВ}^{[2,4]}$ или ^{239}Np с $E_{\gamma} = 106; 228; 278 \text{ кэВ}^{[1,3,5]}$. В этом случае порог чувствительности достигает порядка $10^{-6} - 10^{-7} / \text{г/г}$ и зависит от состава исследуемых образцов, например, от присутствия марганца или натрия [2,3,5]. Чувствительность заметно ухудшается при определении урана в таких образцах, как железо-марганцевые конкреции, в которых содержание Mn может быть $< 42\%^{[6]}$.

В работе [7] представлены предварительные результаты определения содержания урана с помощью активации тормозным излучением с энергией 30 МэВ в бокситах и некоторых образцах окружающей среды. В настоящей работе исследовано инструментальное определение содержания урана в различных объектах при активации тормозным излучением микротрона с энергией электронов 16 МэВ. Проведено сравнение результатов нейтронно-активационного и гамма-активационного анализа урана.

ГАММА-АКТИВАЦИОННЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УРАНА

При гамма-активационном анализе урана целесообразно использовать реакцию



При этом регистрируется гамма-излучение ^{237}U или КХ-лучи Np /см. табл.1/. Как следует из табл.1, удобно применить для аналитических целей фотопики с $E_{\gamma} = 59,54; 208,0 \text{ кэВ}$ или $E_{\text{K}\alpha_2 \text{ Np}} = 97,08 \text{ кэВ}$, $E_{\text{K}\alpha_1 \text{ Np}} = 101,07 \text{ кэВ}$.

Для выполнения анализов с помощью КХ-излучения Np с $E_{\text{K}\alpha_1 \text{ Np}} = 101,07 \text{ кэВ}$ или более мягких линий спектра использовался полупроводниковый Ge-детектор с чувствительным объемом $2,1 \text{ см}^3$, обеспечивающий необходимое разрешение, эффективность регистрации излучения и низкий уровень фона в данной энергетической области. Регистрация γ -квантов изотопа ^{237}U

Таблица 1

Характеристики гамма- и КХ-излучений радиоизотопа ^{237}U *

Энергия γ -квантов $E_{\text{К}}$, кэВ	Квантовый выход на 100 распадов $n_{\text{К}}\%$
-	-
332,34	1,25
208,0	22,4
164,59	1,92
64,94	1,25
59,54	34,6
26,34	2,32
КХ- Np **	50,0

* Данные взяты из [14]. Приводятся только энергии γ -квантов с квантовым выходом $>1\%$.

** Относительные интенсивности КХ-линий Np следующие:
 $E_{\text{K}\alpha_1} / 101,07$ кэВ/: $E_{\text{K}\alpha_2} / 97,08$ кэВ/: $E_{\text{K}\beta_1} / 114,0$ кэВ/:
 $E_{\text{K}\beta_2} / 117,5$ кэВ/ = 100:57:39:14.

с $E_{\gamma} = 208$ кэВ проводилась с помощью $\text{Ge}(\text{Li})$ -ППД. Использование этой линии в аналитических целях нецелесообразно, так как в этой области спектра при анализе проб со сложным химическим составом наблюдается большой комптоновский фон и чувствительность анализа снижается. Кроме того, разрешение пика ^{237}U / $E_{\gamma} = 208$ кэВ/ с фотопиком изотопа ^{67}Ga / $E_{\gamma} = 208,96$ кэВ/ не происходит. Поэтому присутствие Zn и Ga в пробе влияет на определение содержания урана [7].

В табл.2 представлены возможные интерференции для всех рассматриваемых аналитических линий. Наложение линий с энергиями $E_{\text{K}\alpha_1} \text{Ta} = 57,54$ кэВ /от ^{181}W / , $E_{\gamma} = 58,47$ кэВ /от ^{231}Th / , $E_{\text{K}\alpha_2} \text{Os} = 61,5$ кэВ /от ^{192}Ir / на линию 59,54 кэВ, а также все наложения на линию 101,0 кэВ изотопа ^{237}U не будут иметь места при использовании Ge -детектора из-за его высокого разрешения. Кроме того, при измерении проб после 72-96-часовой выдержки значительно уменьшается интенсивность фотопика с $E_{\gamma} = 58,47$ кэВ ^{231}Th / $T_{1/2} = 25,52$ ч/, который может снизить точность определения урана при сравнительно больших содержаниях тория. Отношение нормированных площадей пиков неразрешенных линий U , Re и Lu с энергиями $E_{\gamma} = 59,54$ кэВ (^{237}U) , $E_{\text{K}\alpha_1} \text{W} = 59,3$ кэВ / $^{184\text{M}}\text{Re}$, ^{184}Re , ^{186}Re / и $E_{\text{K}\beta_1} \text{Yb} = 59,3$ кэВ

Таблица 2

Интерферирующие элементы при определении содержания урана гамма-активационным методом

Элемент	Реакция	Энергия интер- ферирующего фотопика, кэВ	$T_{1/2}$
Цинк	$^{67}_{30}\text{Zn}(\text{n}, \text{p}) ^{67}_{31}\text{Ga}$	208,96	78,26 ч
Галий	$^{69}_{31}\text{Ga}(\gamma, 2\text{n}) ^{67}_{31}\text{Ga}^*$	208,96	78,26 ч
Иридий	$^{193}_{77}\text{Ir}(\gamma, \text{n}) ^{192}_{77}\text{Ir}$	205,8; X-лучи Os: 74,02 дн. $E_{K\alpha_2} = 61,49$	
Платина	$^{196}_{78}\text{Pt}(\gamma, \text{n}) ^{195}_{78}\text{Pt}$	98,86	4,1 дн.
Вольфрам	$^{182}_{74}\text{W}(\gamma, \text{n}) ^{181}_{74}\text{W}$	X-лучи Ta: $E_{K\alpha_1} = 57,54$	120,95 дн.
Торий	$^{232}_{90}\text{Th}(\gamma, \text{n}) ^{231}_{90}\text{Th}$	58,47	25,52 ч
Самарий	$^{154}_{62}\text{Sm}(\gamma, \text{n}) ^{153}_{62}\text{Sm}$	97,0; 103,2	46,44 ч
Лютеций	$^{175}_{71}\text{Lu}(\gamma, \text{n}) ^{174}_{71}\text{Lu}$	59,1; X-лучи Yb: $E_{K\beta_1} = 59,3$	142 дн.
Рений	$^{185}_{75}\text{Re}(\gamma, \text{n}) ^{184}_{75}\text{Re}$	X-лучи Yb	3,31 г
	$^{185}_{75}\text{Re}(\gamma, \text{n}) ^{184}_{75}\text{Re}$	X-лучи W: $E_{K\alpha_1} = 59,32$	165 дн.
	$^{185}_{75}\text{Re}(\gamma, \text{n}) ^{184}_{75}\text{Re}$	X-лучи W	38 дн.
	$^{187}_{75}\text{Re}(\gamma, \text{n}) ^{186}_{75}\text{Re}$	X-лучи W	90,64 ч.

* Ввиду того, что в нашем случае энергия электронов равна 16 МэВ, эта реакция не наблюдается.

^{174}Lu , ^{174}Lu / составляет/при $t_{\text{выд}} = 50$ ч/ соответственно 300:43:1. Вкладом лютеция в общем случае можно пренебречь. Рений же является рассеянным элементом, который чаще всего сопутствует некоторым минералам, содержащим Mo, Cu, Pb, Zn, Pt, Nb^{8/}. Кроме того, обнаружены три минерала рения: окисел, сульфид и сульфорепат меди /джезказганит/^{9/}. Поэтому целесообразно при анализе содержания урана в этих минералах прове-

рительное присутствие урана в пробе по другим линиям изотопов урана /например, $E_{K_{\alpha_2} W} = 57,98$ кэВ, $E_{K_{\beta_1} W} = 67,2$ кэВ, $E_{\gamma} = 137,2$ кэВ/ и в случае необходимости осуществить анализ урана, используя линию $K_{\alpha_1} Np$ с энергией 101 кэВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Активация образцов осуществлялась тормозным излучением микротрона Лаборатории ядерных реакций с энергией электронов 16 МэВ при среднем токе 22 мкА¹⁰. Образцы в виде порошков весом 2,5-3 г были упакованы в плексигласовые кассеты с внутренним диаметром 20 мм и высотой 12 мм. Один из торцов кассеты закрывался лавсановой пленкой толщиной 10 мкм для обеспечения минимального поглощения излучения с низкими энергиями при детектировании. Геометрия облучения, а также способ мониторинга потока γ -квантов описаны в работе¹¹.

12 образцов облучались одновременно в течение 4 ч. После 48-96-часовой выдержки проводились измерения / $t_{изм} = 30 \div 60$ мин/ спектров активированных образцов. При анализе урана по фотопику с $E_{\gamma} = 208$ кэВ измерение проводилось с помощью Ge(Li)-ППД с чувствительным объемом 23 см³, разрешением 3,5 кэВ на линии 662 кэВ. При определении урана по линиям 101,07; 59,5 кэВ был использован Ge-детектор толщиной 7 мм, объемом 2,1 см³ и энергетическим разрешением 500 эВ на 59,5 кэВ. Регистрация и обработка информации осуществлялись с помощью 4096-канальных анализаторов и программных пакетов "ТИТАН"¹² и "АКТАН-60"¹³. Ввиду того, что исследуемые образцы сильно отличались по составу и концентрации элементов основы, применялся метод внутреннего стандарта, исключая ошибки, связанные с самопоглощением линии $E_{\gamma} = 59,5$ кэВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл.3 представлены результаты определения содержания урана в различных образцах гамма-активационным /ГА/ методом и их сравнение с данными, полученными нейтронно-активационным /НА/ методом. Как видно, существует удовлетворительное согласие между результатами, но точность НА метода уступает точности ГА метода. При содержании урана меньше 1 г/т в образцах продуктов переработки железо-марганцевых конкреций анализ урана можно осуществлять только ГА методом. НАА по ²³⁹U невозможен из-за большого содержания марганца. При определении урана в этих образцах по изотопу ²³⁹Np / $E_{\gamma} = 106$ кэВ/, как известно¹³, чувствительность не лучше 1 г/т.

На рис.1 приведен спектр образца продукта переработки железо-марганцевой конкреции, содержащей 0,6 г/т урана, облученного тормозным излучением микротрона. Аналитические линии урана с энергией 59,5; 97,0; 101,0 кэВ свободны от наложений. Фотопик изотопа ^{153}Sm с $E_\gamma = 103,2$ кэВ несколько снижает чувствительность определения содержания урана по пику 101 кэВ. Отметим, что при облучении этого же образца надтепловыми нейтронами за один час измерения не были обнаружены фотопики изотопов ^{239}U , ^{239}Np . На рис.2а,б показаны для сравнения участки гамма-спектров образца железо-марганцевой конкреции /содержание урана 4 г/т/, облученной надтепловыми нейтронами микротрона.

Чувствительность определения урана по фотопику ^{237}U с $E_\gamma = 59,5$ кэВ в исследуемых образцах железо-марганцевых конкреций и продуктов переработки конкреций равна 0,1 г/т при времени измерения 1 ч. При активации этих же образцов надтепловыми нейтронами чувствительность анализа урана по фотопикам ^{239}U с $E_\gamma = 74,7$ кэВ / $t_{\text{изм.}} = 23$ мин/ и ^{239}Np с $E_\gamma = 106$ кэВ / $t_{\text{изм.}} = 60$ мин/ равняется 2 и 1 г/т соответственно. Чувствительность рассчитывалась по критерию $3\sqrt{S_\phi} / S_\phi$ - значение фона в области фотопика/.

При анализе геологических образцов пределы чувствительности иные. На рис.3 приведены в качестве примера γ -спектры образца геологической породы, содержащей 2,2 г/т урана, облученной γ -квантами /рис.3а/ и надтепловыми нейтронами /3б,в/. Чувствительность определения урана в этом случае равняется 0,1 г/т / $t_{\text{изм.}} = 30$ мин/, 0,2 г/т / $t_{\text{изм.}} = 23$ мин/ и 0,6 г/т / $t_{\text{изм.}} = 60$ мин/ по изотопам ^{237}U , ^{239}U и ^{239}Np соответственно. Аналогичные результаты были получены при анализе содержания урана в нефти.

Полученные результаты показывают, что чувствительность определения урана методом ГАА по фотопику 59,54 кэВ в зависимости от химического состава анализируемых образцов в 2-10 раз превышает чувствительность анализов, выполненных методом активации надтепловыми нейтронами. Если приходится использовать для определения урана фотопик с энергией 101,0 кэВ, чувствительность снижается в 1,5-2 раза по сравнению с результатами, полученными по фотопику $E_\gamma = 59,54$ кэВ.

ВЫВОДЫ

1. Разработана и опробована методика определения содержания урана при облучении тормозным излучением микротрона на образцах конкреций и продуктов их переработки, геологических пород и нефти.

2. Чувствительность ГАА урана составляет $1 \cdot 10^{-7}$ г/г при $t_{изм.} = /30-60/$ мин и превышает в 2-10 раз чувствительность НАА.

Авторы выражают глубокую признательность профессору Ю.С.Замятнину за постоянный интерес к работе и ценные замечания, Х.Эстевесу за изготовление стандартов, необходимых для исследований и анализов, А.Г.Белову за техническое обеспечение экспериментов, Нгуен Динь Зунгу и Данг Ван Хуонгу за проведение облучений на микротроне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесов Г.М., Сурков Ю.А. Радиохимия, 1979, т.ХХI, вып.1, с.138.
2. Steinnes E., Brune D. Talanta, 1969, 9, p.1326.
3. Маслов О.Д. и др. ОИЯИ, 18-12210, Дубна, 1979.
4. Ruf H., Shabana R. KFK, 1979, 2871.
5. Бурмистров В.Р., Мадянов Т.Н. АЭ, 1976, 40, с.414.
6. Железо-марганцевые конкреции Тихого океана /под ред. П.Л.Безрукова/. "Наука", М., 1976.
7. Fushban H.U., Segebade C. In: 5th Symposium on the Recent Development in Activation Analysis, Oxford, 1978, p.22.
8. Лебедев К.Б. Рений. Metallurgizdat, М., 1960.
9. Филиппов Е.М. Ядерная разведка полезных ископаемых. "Наукова думка", Киев, 1978.
10. Выропаев В.Я. ОИЯИ, 14-9446, Дубна, 1976.
11. Эрнандес А., Рубио Д. ОИЯИ, 18-80-337, Дубна, 1980.
12. Глейбман Э.М., Жучко В.Е. ОИЯИ, P10-80-51, Дубна, 1980.
13. Хак Тхи н. ОИЯИ, 10-80-680, Дубна, 1980.
14. Гусев Н.Г., Дмитриев П.П. Квантовое излучение радиоактивных нуклидов. Атомиздат, М., 1977.