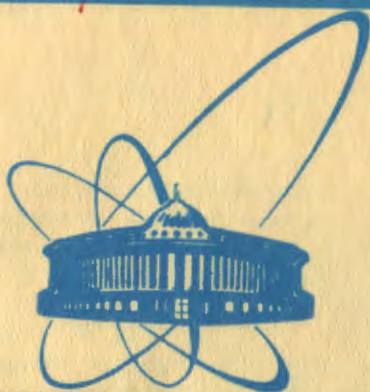


1624/82

5/IV-82



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

18-81-775

А.Эрнандес, А.Г.Белов

ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОКОЛИЧЕСТВ ТОРИЯ
МЕТОДОМ АКТИВАЦИИ
ТОРМОЗНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ МИКРОТРОНА

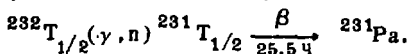
1981

Инструментальное определение содержания тория в природных образцах часто осуществляется нейтронно-активационным методом при облучении проб надтепловыми нейтронами ядерных реакторов и регистрации полупроводниковыми детекторами гамма-излучения радиоизотопа ^{233}Pa ($T_{1/2} = 27,4$ дн) с $E_{\gamma} = 97; 312; 340; 375; 397; 416$ кэВ/1-4/. Обычно время облучения, а также время выдержки образцов составляет от десятков часов до нескольких дней. При использовании этого метода определения тория порог чувствительности достигает порядка $10^{-6}-10^{-7}$ г/г и зависит от концентрации мешающих элементов, например Eu , Au , Lu , Ge , Ba , Tb , Sr /1.4/ и от отношения концентраций урана и тория в пробе /4/. Для определения микроколичеств химических элементов могут быть использованы также фотонейтроны /5.6/ или тормозное излучение микротрона /7.8/.

В настоящей работе выполнено инструментальное определение содержания тория в геологических образцах и конкрециях при активации их тормозным излучением или надтепловыми нейтронами микротрона. Проведено сравнение результатов нейтронно-активационного и гамма-активационного анализа тория.

ГАММА-АКТИВАЦИОННЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТОРИЯ

Для определения тория методом активации γ -квантами целесообразно использовать реакцию



Ядерно-физические характеристики изотопа ^{231}Th приведены в табл.1. Гамма-спектр эталона тория /50 мкг/, облученного γ -квантами микротрона, представлен на рис.1, из которого видно, что определение тория можно проводить по γ -излучению изотопа ^{231}Th с энергией 25,65; 58,45; 84,17 и 89,94 кэВ или по L-линиям Pa с энергией $E_{L\alpha_1} = 13,3$ кэВ, $E_{L\beta_1} = 16,7$ кэВ. Однако при определении тория по L-линиям Pa результат анализа зависит от содержания урана, так как с увеличением концентрации урана L-линии Np ($E_{L\beta_1\text{Np}} = 13,9$ кэВ, $E_{L\beta_2\text{Np}} = 17,8$ кэВ/, сопровождающие распад ядер изотопа ^{237}U , могут существенно влиять на точность анализа. Чувствительность и точность будут также зависеть от химического состава образца вследствие нало-

Таблица 1

Ядерно-физические характеристики изотопа $^{231}\text{Th} / 14/$

Энергия γ -квантов E_K , кэВ *	Квантовый выход на 100 распадов η_K , %
25,65	14,14
81,18	0,994
82,02	0,504
84,17	7,0
85,94	1,07
102,3	0,469
KX- Pa **	1,5
LX- Pa ***	-

* Приводятся только наиболее интенсивные линии.

** Относительные интенсивности KX-линий Pa следующие:

$$E_{K\alpha_1} / 95,87 \text{ кэВ} : E_{K\alpha_2} / 92,29 \text{ кэВ} : E_{K\beta_1} / 108,0 \text{ кэВ} :$$

$$: E_{K\beta_2} / 111,5 \text{ кэВ} = 100 : 56 : 38 : 13.$$

*** Экспериментально определено с помощью эталона, что
 $E_{\gamma} / 25,65 \text{ кэВ} : E_{\gamma} / 84,17 \text{ кэВ} : L_{\alpha_1} \text{Pa} / 13,3 \text{ кэВ} : L_{\beta_1} \text{Pa} / 16,7 \text{ кэВ} =$
 $= 1 : 0,4 : 1,3 : 1,3.$

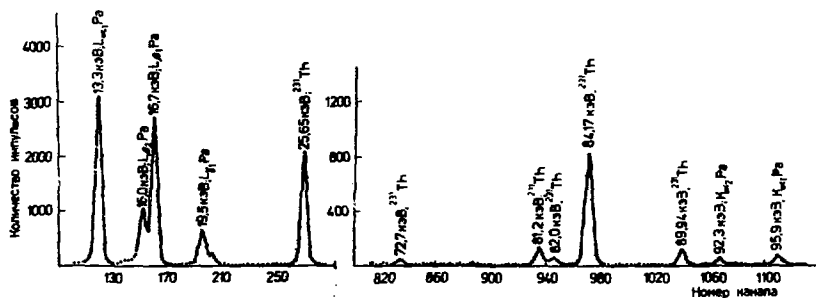


Рис. 1. Гамма-спектр эталона Th, изготовленного путем нанесения раствора $\text{ThO}_2(\text{NO}_3)_2$ на диск фильтровальной бумаги диаметром 35 мм / $t_{\text{обл.}} = 3$ ч; $t_{\text{выд.}} = 20$ ч; $t_{\text{изм.}} = 1$ ч/.

жения интерферирующих изотопов и поглощения излучаемых X-лучей изотопами матрицы. Отметим, что аналогичные затруднения встречаются при определении содержания Th путем активации над-

Таблица 2

Интерферирующие изотопы при определении содержания тория гамма-активационным методом *

Изотоп	Реакция	$T_{1/2}$	Энергия интерферирующего фотона, кэВ	Квантовый выход на 100 распадов $\eta, \%$	Распространенность в природной смеси, %
84Sr	84Sr(τ, n) 83Sr	32,4 ч	$E_{K_{\beta}Rb} = 13,4$	132,0	6,56
86Sr	86Sr(τ, n) 85Sr	64,7 дн	$E_{K_{\beta}Rb} = 13,4$	59,8	9,86
89Y	89Y(τ, n) 88Y	106,6 дн	$E_{K_{\beta}Sr} = 14,17$	61,5	100
90Zr	90Zr(τ, n) 89Zr	78,4 ч	$E_{K_{\beta}Y} = 14,96; E_{K_{\beta}Y} = 16,7$	47,3	51,46
110Pd	110Pd(τ, n) 109Pd	13,46 ч	$E_{K_{\beta}Ag} = 24,9$	3,5	11,8
118Sn	118Sn(τ, n) 117mSn	14,0 дн	$E_{K_{\beta}Sn} = 25,27$	64,0	24,0
121Sb	121Sb(τ, n) 120	5,76 дн	$E_{K_{\beta}Sn}$	98,0	57,25
110Cd	110Cd(τ, n) 109Cd	453 дн	$E_{K_{\beta}Ag} = 25,5$	102,0	12,39
238U	238U(τ, n) 237U	6,75 дн	25,4	2,32	99,276
122Te	122Te(τ, n) 121mTe	154 дн	$E_{K_{\beta}Sb} = 26,36$	15,0	2,46
204Hg	204Hg(τ, n) 203Hg	46,9 дн	$E_{K_{\beta}Tl} = 72,87; E_{K_{\beta}Tl} = 84,9$	13,0	6,85
192Os	192Os(τ, n) 191Os (191Ir 191mIr)	15 дн	$E_{K_{\beta}Ir} = 73,5$	56,0	41,0
203Tl	203Tl(τ, n) 202Tl	12 дн	$E_{K_{\beta}Tl} = 82,5$	79,0	29,50
204Pb	204Pb(τ, n) 203Pb	52,1 ч	$E_{K_{\beta}Tl} = 84,9$	88,0	1,4

* Данные из работы /14/.

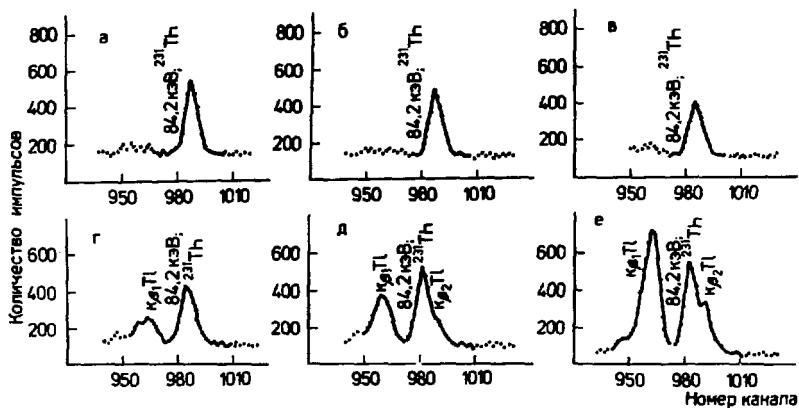


Рис. 2. Влияние содержания Pb в образце на определение Th. Содержание Th везде равно 40 г/т; содержание Pb равно: нулю /а/; 200,6 г/т /б/; 417,8 г/т /в/; 1200 г/т /г/; 2000 г/т /д/ и 4011 г/т /е/.

тепловыми нейтронами и измерения L-линий протактиния, сопровождающих распад ядер изотопа ^{233}Th / $T_{1/2}=23,5$ мин / 9 /.

Анализ интерференций линий ^{231}Th /табл. 2/, а также их относительные интенсивности показывают целесообразность использования в аналитических целях фотопика с энергией $E_{\gamma}=84,17$ кэВ /измерения наведенной активности образцов должны проводиться Ge-ППД с разрешением не хуже 500 эВ/. При этом варианте анализа линия с $E_{\gamma}=84,17$ кэВ свободна от наложений, кроме случая сравнительно высокого содержания свинца в пробе. Как проверено нами экспериментально, для величины отношения концентраций свинца и тория, равной $\frac{C(\text{Pb})}{C(\text{Th})} \geq 30$, вкладом свинца в фотопик ^{231}Th можно пренебречь. При концентрациях Pb, $C(\text{Pb}) \geq 50 C(\text{Th})$ вклад линии Pb в фотопик 84,17 кэВ должен учитываться, так как существует частичное наложение обоих пиков /рис. 2/. В этом случае обработку спектров целесообразно проводить с помощью ЭВМ. При обработке спектров, показанных на рис. 2, по методу, описанному в работе 10 , результаты определения содержания тория расходятся не больше, чем на 8%.

Отметим, что отношение средних значений содержания Pb и Th в различных геологических породах, каменных метеоритах и в земной коре 11 , а также в железно-марганцевых конкрециях 12 оказывается меньше 20. Вкладом изотопа ^{204}Hg при определении тория по пику 84; 17 кэВ можно пренебречь /среднее содержание

Hg в природных образцах существенно меньше содержания Pb^{11,12/} а отношение нормированных площадей пиков Pb и Hg $E_{\text{к}\beta_2} T_1(^{203}\text{Pb}) / E_{\text{к}\beta_2} T_1(^{203}\text{Hg}) > 10 /$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При проведении гамма-активационного анализа активация образцов осуществлялась тормозным излучением микротрона Лаборатории ядерных реакций с энергией ускоренных электронов 20,5 МэВ при среднем токе примерно 14 мкА. Образцы весом 10-15 г /в зависимости от плотности материала/ были упакованы в кюветы из оргстекла, один из торцов которых закрывался лавсановой пленкой толщиной 10 мкм. Диаметр кювета равнялся 35 мм, что обеспечивает максимальную наведенную активность образца и минимальную ошибку измерения. Высота проб выбрана равной 10 мм исходя из экспериментальных данных, приведенных на рис.3. При этом учитывался эффект ослабления интенсивности потока γ -квантов с увеличением расстояния до тормозной мишени, когда облучались одновременно 5 образцов^{13/}. Для установления оптимальной толщины проб использовалась смесь железистых латеритовых руд с внесенным в смесь раствором тория в виде $\text{ThO}_2(\text{NO}_3)_2$ /содержание тория в смеси равнялось 50 г/т/. Порошки латеритовых руд размешивались в течение 3 ч в вибрирующей мельнице для обеспечения однородности проб.

Для определения содержания тория в природных образцах 5-6 проб облучались одновременно в течение 3-5 ч. Геометрия облучения, а также способ мониторинга потока γ -квантов описаны в работе^{13/}. После 20-30-часовой выдержки проводились измерения / $t_{\text{изм.}}=30-60$ мин/ спектров облученных образцов с помощью Ge-детектора толщиной 7 мм, объемом 2,1 см³ и энергетическим разрешением 500 эВ на линии 77,1 кэВ. Регистрация и обработка спектров осуществлялись аналогично описанным в работе^{18/}. Для исключения возможных ошибок, связанных с самопоглощением линии $E_{\gamma} \approx 84,17$ кэВ, применялся метод внутреннего стандарта.

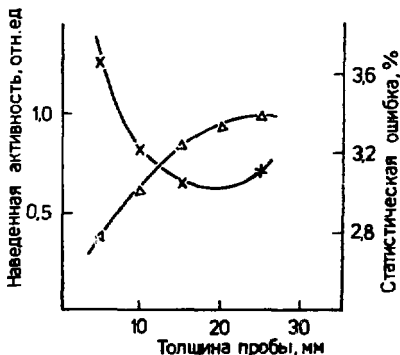


Рис.3. Спределение оптимальной толщины пробы при гамма-активационном анализе Th: -Δ-Δ-Δ- наведенная активность; -x-x-x- статистическая ошибка измерений.

Таблица 3

Результаты анализа содержания тория

№ п/п	Образец	Содержание тория, г/т	
		ГАА	НАА
1.	Стандарт почвы СП-3	9,6 \pm 0,3 *	10 \pm 2 *
2.	Геологическая порода	0,8 \pm 0,1	-
3.	Железистая латеритовая руда	15,2 \pm 0,4	16 \pm 2
4.	Железо-марганцевая конкреция	15,1 \pm 0,4 **	18 \pm 4

* В паспорте приводится неаттестованный результат определения тория нейтронно-активационным методом: $C(\text{Th})=9,0$ г/т.

** Результат, полученный при обработке спектра с помощью ЭВМ.

В табл.3 представлены результаты определения содержания тория в различных образцах гамма-активационным методом. Там же приведены данные, полученные нейтронно-активационным методом на микротроне при использовании линии ^{238}Pa с энергией $E_{\gamma}=312$ кэВ. Из представленных в табл.3 данных видно, что результаты согласуются удовлетворительно, но точность и чувствительность нейтронно-активационного анализа уступают точности и чувствительности гамма-активационного.

На рис.4 показаны в качестве примера спектры образцов почвы, геологических пород и железо-марганцевой конкреции, облученных тормозным излучением микротрона. Аналитические линии ^{231}Th с энергией 84,17 кэВ в спектрах облученных почвы и геологических пород свободны от наложений. В спектре облученной конкреции видно частичное наложение линии $K_{\beta 2}\text{Tl}$ на линию 84,17 кэВ /отношение $C(\text{Pb})/C(\text{Th})=55/$. На рис.5 показаны для сравнения участки гамма-спектров тех же образцов, облученных надтепловыми нейтронами микротрона. При активации образцов нейтронами микротрона порог чувствительности определения тория по изотопу $^{238}\text{Pa}/E_{\gamma}=312$ кэВ/ не превышает $5 \cdot 10^{-6}$ г/г / $t_{\text{обл.}}=10$ ч, $t_{\text{выд.}}=4$ дн, $t_{\text{изм.}}=1$ ч/. Порог чувствительности определения тория по фотопику 84,17 кэВ в природных образцах, для которых отношение концентраций $\frac{C(\text{Pb})}{C(\text{Th})} \geq 20$ и содержание никеля $C(\text{Ni}) < 0,1\%$, достигает $5 \cdot 10^{-8}$ г/г / $t_{\text{обл.}}=5$ ч, $t_{\text{выд.}}=20$ ч, $t_{\text{изм.}}=1$ ч/. Отметим, что при больших содержаниях никеля величина комптоновского фона в области пика 84,17 кэВ растет из-за вклада рассеянных гамма-лучей радиоизотопов ^{57}Ni с энер-

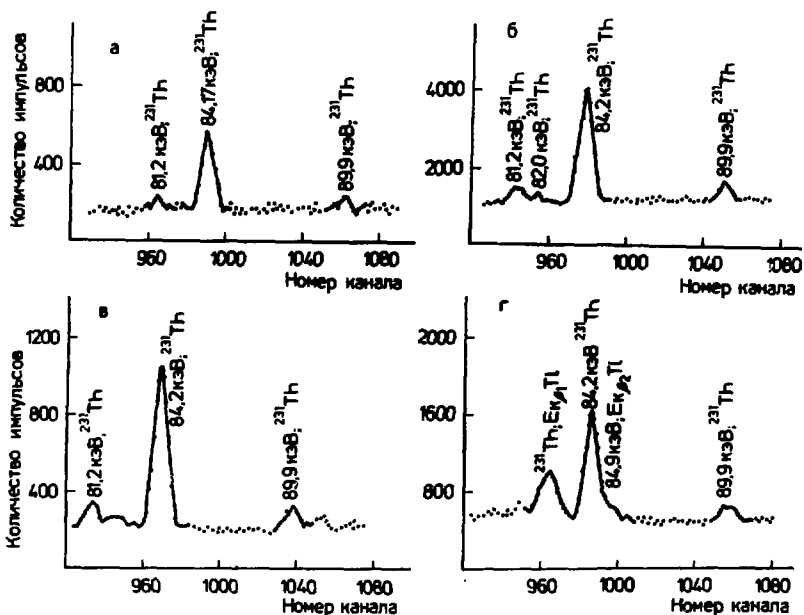


Рис. 4. Гамма-спектры образцов, облученных тормозным излучением микротрона. Участок γ -спектра: а/ образца геологической породы / $C_{Th}=0,8$ г/т/; б/ железистой латеритовой руды / $C_{Th}=15,2$ г/т/; в/ почвы / $C_{Th}=8,8$ г/т/; г/ железо-марганцевой конкрекции / $C_{Th}=15,1$ г/т/. Время измерения - 1 час.

гией $E_{\gamma}=127$ кэВ и ^{57}Co с $E_{\gamma}=122$ кэВ. При этом чувствительность определения тория соответственно снижается. При содержании свинца $C(Pb)=0,082\%$ и $C(Ni)=0,06\%$ /см., например, рис. 4/ чувствительность снижается до $2 \cdot 10^{-7}$ г/г. Порог чувствительности рассчитывался по критерию $3\sqrt{S_{\phi}}$ / S_{ϕ} - значение фона в области аналитического фотопика/.

Полученные результаты показывают, что чувствительность определения тория методом гамма-активационного анализа в зависимости от химического состава анализируемых образцов в 10-100 раз превышает чувствительность анализов, выполненных методом активации надтепловыми нейтронами.

Отметим, что методом активации проб тормозным излучением микротрона можно одновременно определять содержание 10^{-7} г/г

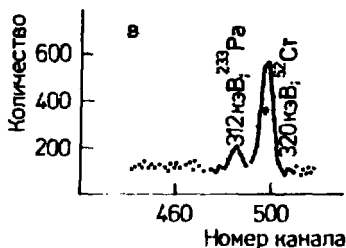
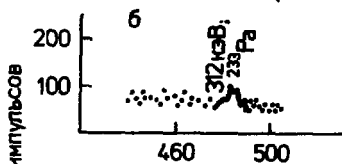
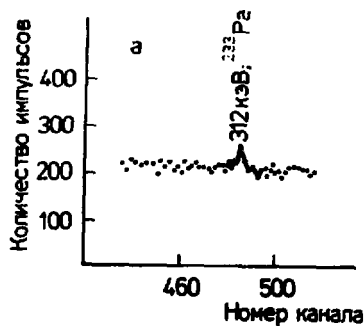


Рис. 5. Гамма-спектры образцов, облученных надтепловыми нейтронами микротрона / $t_{\text{обл.}}=10$ ч, $t_{\text{изм.}}=1$ ч/. Участок гамма-спектра: а/ образца железо-марганцевой конкреции / $C(\text{Th})=17,6$ г/т/; б/ почвы / $C(\text{Th})=10,4$ г/т/; в/ железистой латеритовой руды / $C(\text{Th})=15,5$ г/т/.

тория и урана в природных образцах сложного химического состава. При этом для определения урана /8/ используется реакция $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$, $E_{\gamma}=59,4$ кэВ, $T_{1/2}=6,75$ дн.

ВЫВОДЫ

1. Разработана и испытана активационная методика определения содержания тория при облучении тормозным излучением микротрона образцов геологических пород, почвы и конкреций.

2. Порог чувствительности гамма-активационного анализа тория составляет / $0,5-5 \cdot 10^{-7}$ г/г / $t_{\text{изм.}}=60$ мин/ и превышает в 10-100 раз порог чувствительности нейтронно-активационного анализа.

3. Гамма-активационная методика позволяет одновременно определить микроколичества тория и урана в природных образцах при использовании Ge-ППД для детектирования γ -квантов радионуклидов ^{231}Th и ^{237}U .

Авторы выражают глубокую благодарность Ю.С.Замятину за постоянное внимание к работе и ценные рекомендации, Л.П.Кулькиной за полезное обсуждение результатов, В.Е.Жучко и Ю.Г.Тетереву за помощь при облучении образцов на микротроне, а также Т.Крусу за помощь при обработке спектров на ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meyer H.G. J. of Radioanal. Chem., 1971, v.7, pp. 67-79.
2. Колесов Г.М., Сурков Ю.А. Радиохимия, 1979, т. XXI, вып.1, с. 138.
3. Зайцев Е.Н., Сотсков Ю.П., Резников Р.С. Нейтронно-активационный анализ горных пород на редкие элементы. "Недра", М., 1978.
4. Ганзориг Ж. и др. ОИЯИ, 6-7040, Дубна, 1973.
5. Маслов О.Д. и др. ОИЯИ, 18-12210, Дубна, 1979.
6. Белов А.Г. и др. ОИЯИ, 18-80-841, Дубна, 1980.
7. Капица С.П. и др. АЭ, 1973, 34, с. 199.
8. Эрнандес А., Кулькина Л.П. ОИЯИ, 18-80-846, Дубна, 1980.
9. Mantel M., Amiel S. Anal.Chem., 1975, vol.45, No.12, p.2393.
10. Злоказов В.Б. ОИЯИ, P10-81-204, Дубна, 1981.
11. Филиппов Е.М. Ядерная разведка полезных ископаемых. "Наукова думка", Киев, 1978.
12. Флеров Г.Н. и др. ОИЯИ, P6-7856, Дубна, 1974.
13. Эрнандес А., Рубио Д. ОИЯИ, 18-80-337, Дубна, 1980.
14. Гусев Н.Г., Дмитриев П.П. Квантовое излучение радиоактивных нуклидов. "Атомиздат", М., 1977.

Рукопись поступила в издательский отдел
7 декабря 1981 года.