

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

Б 447

18-88-204

**Ю.И.Беляков*, В.И.Меньшиков*, В.М.Назаров,
В.В.Сердюк*, Л.П.Стрелкова, С.Б.Томилов*,
В.П.Чинаева, И.Эрдейвари**

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ НЕЙТРОНОВ
ДЛЯ АНАЛИЗА АЛЮМИНИЯ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ**

Направлено в "Журнал аналитической химии"

* Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт алюминиевой, магниевой и электродной промышленности, Ленинград

Введение

С развитием электроники и полупроводниковой техники стало быстро возрастать применение особо чистого алюминия. Еще в 1964 году Волжский алюминиевый завод освоил промышленный выпуск алюминия особой чистоты (АОЧ) марки А999 (99,999% Al). Контроль качества выпускаемого алюминия проводился косвенным методом по величине сопротивления при температуре жидкого галлия. Этот метод до последнего времени широко используется для определения суммарного содержания примесей в материалах, получаемых методом зонной плавки. В настоящее время потребности не удовлетворяет паспортизация АОЧ по суммарному содержанию примесей. Поэтому возникла необходимость количественного определения микропримесей 20-35 элементов с концентрациями 10^{-4} - 10^{-7} вес%. Известны только два метода анализа, которые без предварительного концентрирования имеют чувствительность на уровне 10^{-6} - 10^{-7} вес%. Это искровая масс-спектрометрия (ИМС) и нейтронный активационный анализ (НАА). Основным достоинством ИМС является практически одинаковая чувствительность (около 10^{-7} вес%) для элементов от Li до U для одной пробы. В то же время этот метод при количественном анализе обладает рядом недостатков: очень низкая представительность одного анализа, сильное влияние на результаты анализа поверхностных загрязнений, отсутствие ГОСТов на стандартные образцы алюминия с необходимым набором примесных элементов.

Нейтронный активационный анализ не имеет указанных недостатков, и, хотя предел обнаружения различных элементов лежит в широких границах, он пока является единственным инструментальным методом количественного анализа на ряд примесей с концентрацией 10^{-6} вес% и ниже ^{1,2,3/}.

Использование для НАА реакторов типа ВВР и ИБР осложняется образованием ²⁴Na по реакции ²⁷Al (n, α) на быстрых нейтронах. Поэтому, например, в работе ^{4/} авторы проводили анализ Al в графитовой тепловой колонне с плотностью потока тепловых нейтронов около 10^{11} н/см².с. Однако наличие большого фона от образующегося изотопа ⁴⁶Sc при концентрации Sc всего 130 ppb не дало возможности авторам количественно определить примеси 25 элементов. Только для 4 элементов (Na, Sc, Co и W) были определены концентрации. Для остальных элементов (см. ниже) была найдена только нижняя граница концентраций тех элементов, которые были обнаружены в грязных участках слитка от зонной плавки или в перичном алюминии. Поэтому, исходя из опыта предыдущих работ на ИБР-2 ДНФ ОЯИИ, мы решили использовать для анализа АОЧ резонансные нейтроны, т.к. известно ^{5/}, что

при их использовании можно значительно подавить фон от ⁴⁶Sc при определении концентрации ряда элементов с большим, чем у Sc, отношением I_i/σ_{ai} , где I_i - резонансный интеграл i-элемента, σ_{ai} - сечение активации тепловыми нейтронами этого же элемента.

Методика НАА

При использовании для активации образцов резонансных нейтронов фон от ⁴⁶Sc можно подавить в P раз, где $P = (I_i/\sigma_{ai}) / (I_{sc}/\sigma_{asc})$. Здесь $I_{sc}/\sigma_{asc} = 0,5$. Для анализа был использован облучательный канал ИБР-2 ^{7/8/} с плотностью потока резонансных нейтронов $0,23 \cdot 10^{12}$ н/см².с со спектром, близким к 1/E. Тепловые нейтроны экранировались Cd толщиной 0,5 мм. Большая плотность потока быстрых нейтронов в канале ($1,4 \cdot 10^{12}$ н/см².с) не позволила проводить анализ по изотопам с периодами менее 1-3 суток из-за большой начальной активности ²⁴Na. Для снижения загрузки спектрометра от ²⁴Na образцы выдерживались до измерения 10 суток. Время облучения составляло 5 суток, время измерения - 2-10 часов. В измерениях использовался Ge(Li)-детектор объемом 70 см³ с разрешением 2,5-3,0 кэВ по линии 1332,4 кэВ ⁶⁰Co. Гамма-спектры обрабатывались на ЭВМ СМ-1300 по программе VIS и КАТОК ^{7/7}. В качестве эталонов использовались стандарты МАГАТЭ SOIL -5 и SL-I весом 0,5 г, которые облучались вместе с образцами. Образцы для анализа вырезались из центральной части 3 слитков, получаемых методом зонной плавки. В каждом слитке по его длине вырезалось 6 образцов, причем последний вырезался заведомо из грязной зоны плавки. Затем образцы обрабатывались под один размер цилиндра $\phi 15 \times 15$ мм. Вес каждого образца составлял 7 г. Перед облучением образцы дважды травились в "царской водке", составленной из кислот осч, заворачивались в алюминиевую фольгу и помещались в пеналы из Cd толщиной 0,5 мм, тоже покрытого алюминиевой фольгой. Для проверки наличия поверхностных загрязнений образцы после облучения повторно травились 2 раза по 1,0 мин в "царской водке". Оказалось, что по некоторым элементам поверхностные загрязнения были значительными, см. таблицу I.

Из таблицы видно, что наибольшие загрязнения были для Ca, Sn и Au. Сильные загрязнения кадмием, по-видимому, связаны с тем, что он был применен для экранировки образцов от тепловых нейтронов.

В связи со значительными загрязнениями в последующем все образцы перед измерением дополнительно травились по вышеуказанной технологии.

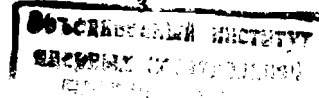


Таблица I

E_{γ} , кэВ	Изотоп	$S/S_{\text{тр}}^{*})$	E_{γ}	Изотоп	$S/S_{\text{тр}}$
100,1	Ta-182	2,7	411,8	Am-198	13
140,5	Mo-99	2,4	482,2	Hf-181	1,4
158,4	Sn-117m	17	492,5	Cd-115	20
216,1	Ba-131	1,6	527,7	Cd-115	35
261	Yb-169	5	559,2+602,7	Sb-122+As-76	6,6
320	Cr-51	1,3	602,7	Sb-124	3,5
336,6	In-115 из Cd-115	180	1690	"	3,8

* S - площадь фотопика до травления образца после облучения,
 $S_{\text{тр}}$ - площадь фотопика после травления образца.

Учет самоэкранировки квантов образцом и геометрических поправок проводился экспериментально. Из смеси порошкообразных облученных эталонов и металлических опилок подготавливался массивный образец, по форме и весу такой же, как и исследуемый алюминиевый ($\emptyset 15 \times 15$ мм). Экспериментально находилась зависимость отношения $\eta = S_m/S_{\text{тр}}$ от энергии квантов в диапазоне 50-1700 кэВ. Здесь S_m - площадь фотопика от массивного образца, располагаемого на поверхности детектора, а $S_{\text{тр}}$ - площадь фотопика от "точечного" такого же образца, располагаемого на расстоянии 16 см от поверхности детектора. В последующих измерениях эталоны и образцы устанавливались в указанных положениях. Концентрация бора, ее верхняя граница, определялась по реакции $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ в чистых пучках тепловых нейтронов II канала ИБР-2 /8/ с плотностью потока $2 \cdot 10^6$ н/см²·с с использованием $\text{Ge}(\text{Li})$ -детектора объемом 40 см³.

Результаты и обсуждение

С помощью НАА в АОЧ было обнаружено 28 элементов, из которых для 22 были определены концентрации хотя бы в одном из всех анализируемых образцов (18 шт.). Для образцов АОЧ, в которых качественно не обнаружены элементы, верхняя граница их концентрации оценивалась по критерию $3\sqrt{N_{\text{ф}}}$, но только для тех элементов, которые присутствуют в грязной зоне плавки. Распределение элементов по концентрациям представлено в таблице 2.

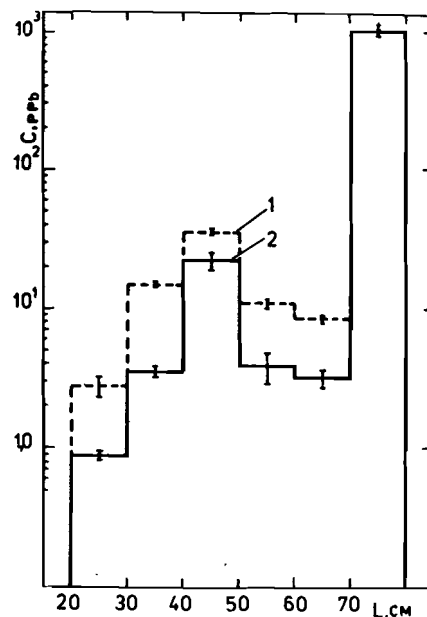


Рис.1. Зависимость концентрации C , Мо- гистограмма 1 ($C \times 2.2$) и Sb- гистограмма 2, от длины слитка L для первой плавки.

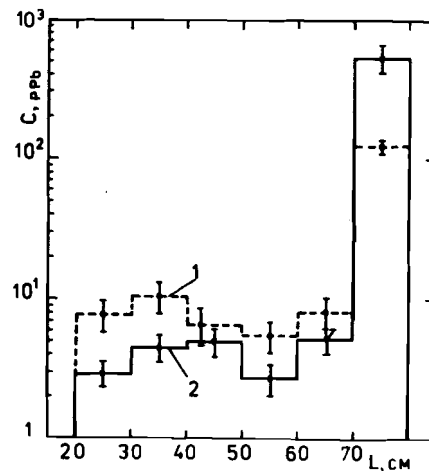


Рис.2. Зависимость концентрации C , Мо- гистограмма 1 ($C \times 2$) и Sb - гистограмма 2, от длины слитка L . Усредненные значения для 2-й и 3-й плавки.

Таблица 2

Диапазоны концентраций	Элементы
<1,0 ppb	Ge, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Au, Th, U
1-10 ppb	Co, Br, Mo, Ag, Sb, Te, La, Ce, Hf
10-200ppb	B, Sc, As, Zr, Ba, Nd, Cr
200-4000 ppb	<u>Cu</u> , <u>Ca</u> , <u>Fe</u> , <u>Zn</u> , <u>Na</u> , <u>Mg</u> , <u>Si</u> , <u>Sa</u> , <u>Ti</u> , <u>Mn</u> , <u>Ni</u>

Подчеркнутые элементы определены только методом ИМС. Методом ИМС и НАА определены Cr, Sc, Fe, Zn. Результаты анализа обоими методами для этих элементов неплохо совпадают и показаны в таблице 3.

Таблица 3

Элемент	Искровая масс-спектрометрия	Нейтронно-активационный анализ	Нейтронно-активационный анализ /4/
Na	1000	-	67
Mg	1000-3000	-	-
Si	3500±500	-	-
Ca	1000-3000	-	-
Sc	410±300	55-70	130
Ti	100-300	-	-
Cr	100-500	55-190	<30
Mn	500-4000	-	-
Fe	500-3000	1500-4000	<2000
Ni	100±50	-	-
Cu	100-400	-	<100
Zn	100-700	≤(90-450)	<200
Ga	100-300	-	<5

В этой таблице приводятся диапазоны концентраций по 3 слиткам и 5 чистым зонам для НАА и по 10 слиткам чистых зон для ИМС. В таблице 4 результаты данной работы сравниваются с результатами анализа, аналогичного по технологии получения алюминия 5 N, приведенными в работе /4/. В таблице 5 приведены данные по распределению примесей по длине слитка. В приводимых ошибках анализа учитываются и ошибки концентраций элементов в используемых стандартах SOIL-5 и SL-1. На рис. 1 и 2 для примера приведены зависимости концентраций Sb и Mo от длины слитка для 1-й и усредненных концентраций для 2-й и 3-й плавки соответственно. Видно, что при 1-й плавке

Таблица 4

Элемент	Диапазоны концентраций в ppb			
	Чистая зона	Грязная зона	Чистая зона /4/	Грязная зона /4/
B	<140	<140	-	-
Sc	55-70	60-80	130	190
Cr	55-190	<(900-1300)	<30	200
Fe	1500-4000	30000-40000	<2000	5000
Co	4-12	100-200	3,4	14
Zn	≤(90-450)	≤(400-1000)	<200	<2000
Ge	<(0,2-12)	300-2000	-	-
As	15-35	<600	<3	810
Br	1-2	200-500	<5	<30
Zr	<(25-165)	3000-6000	-	-
Mo	1-15	15-60	-	-
Ag	1-2	<(25-30)	<50	<70
Cd	15-200	<(400-1200)	<60	<100
Sb	1-16	155-900	<3	480
Ta	7-11	40-100	-	-
Ba	10-200	65000-125000	<2000	19000
La	3-45	2300-5300	<0,4	2800
Ce	2-10	5000-8000	<10	5800
Nd	10-70	3000-4000	-	-
Sm	0,1-0,2	300-700	<0,1	370
Eu	<(0,5-1)	25	-	-
Gd	0,1-0,8	550-2300	-	-
Tb	0,3-2,0	60-70	-	-
Yb	0,04-0,1	15-25	<6	140
Hf	1-7	15-30	<10	10
Au	0,006-0,03	0,5	-	-
Th	0,1-1,0	800-1000	<5	1800
U	0,1-0,5	30-50	<30	5200

Таблица 5

Элемент	Концентрация в у.е. по длине i-го слитка, см					70 грязная
	20	30	40	50	60	
Sc	55,7±2,9	67,4±3,6	59,9±3,3	68,6±3,4	63,4±3,3	78,1±4,5
Cr	54,2±7,9	161,7±10,8	128,1±17,9	173,6±19,6	187,3±19,7	<900
Fe	2230±480	3370±1700	3360±980	4083±900	3075±680	39137±11350
Co	5,54±0,50	7,87±0,55	9,8±1,0	6,85±0,69	9,28±1,78	168±10
Zn	<340	<447	<480	<419	<433	<1050
Ce	<0,4	<0,5	<1,1	<0,8	<0,2	30,4±80
As	<27	35,9±9,1	<50	<20	13,6±3,3	<634
Br	<4	<1	2,1±0,8	<3	1,1±0,4	337±76
Zr	<140	<25	<125	<83	<40	4473±910
Mo	1,3±0,4	6,9±1,7	16,0±3,9	5,0±1,3	4,0±1,0	<18
Ag	<1	<1	<1,5	<1,6	<1	<25
Cd	80±18	113±26	16,4±7,6	<10	<6	<775
Sb	0,8±0,2	3,2±0,6	16,5±2,8	3,8±0,9	3,1±0,6	850±140
Te	7,2±1,0	7,2±1,3	8,1±1,0	8,9±1,1	11,4±1,4	109±13
Ba	56,5±7,3	27,8±4,0	56,2±11,3	<15	26,1±5,3	64376±6810
La	<3	<3	<5	<7	<5	4040±500
Ce	<2,5	<2	<10	<7	<4	5450±530
Kd	<13	<10	<100	<45	<70	3770±420
Sm	<0,2	<0,1	<0,2	<0,2	<0,15	278±10
Eu	<0,5	<0,5	<1	<0,5	<0,8	26,2±6,0
Gd	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,2	1520±50
Tb	<0,2	<0,2	<0,3	<0,2	<0,2	64,3±8,8
Yb	<0,04	<0,03	<0,2	<0,1	<0,1	19,5±6,2
Hf	3,0±0,3	2,3±0,2	6,8±0,6	3,3±0,4	2,7±0,3	<35
Au	<0,004	0,010±0,003	0,017±0,006	<0,016	0,027±0,008	<0,2
Th	<0,3	<0,2	<0,5	<1	<1	890±80
U	<0,15	<0,15	<0,5	<0,2	<0,1	30,8±7,7

распределение Sb и Mo в чистой зоне является неравномерным: возрастает в 4 раза для 3 участка и уменьшается в 2-2,5 раза для первого участка по сравнению с рис.2. Аналогичная зависимость наблюдается и для 1-й (за исключением 2-го участка) и 3-й плавки для Ba . Для 2-й плавки концентрация Ba плавно уменьшается по длине слитка за исключением грязной зоны (рис.3). Распределение Sc , Cr , Fe , Co и Te в чистой зоне практически постоянно и в пределах ошибок измерений не зависит от номера плавки.

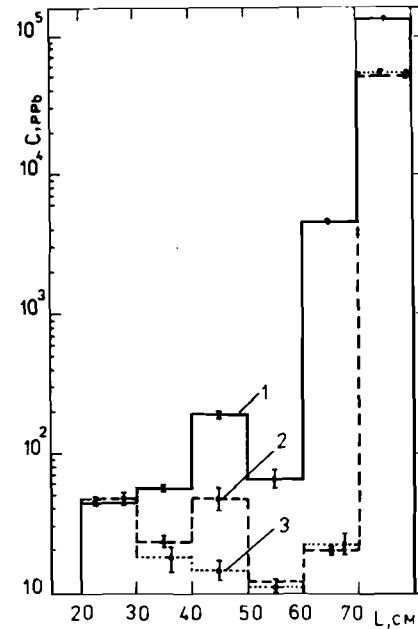


Рис.3. Зависимость концентрации C для Ba от длины слитка L . Гистограмма 1 - для 3-й плавки, гистограмма 2 - для 1-й плавки ($C \times 0,2I$), гистограмма 3 - для 2-й плавки ($C \times 0,7I$).

В таблице 6 представлены полученные значения степени очистки $\gamma = C_{oi}/C_{ui}$, где C_{oi} - концентрация i -элемента в чистой зоне слитков, C_{ui} - исходная концентрация его в A_1 до плавки. Если не известна исходная концентрация, то γ определяется по выражению: $\gamma = (L_o C_{oi}) / (L_g C_{gi} + L_o C_{oi}) = 1 / (L_g / L_o \cdot C_{gi} / C_{oi} + 1)$, где C_{gi} - концентрация i -элемента в грязной зоне слитка длиной L_g ; L_o - длина чистой зоны слитка.

Таблица 6

Интервал степени очистки	Элементы
0,3 - 0,1	Cr, Fe, Co, As, Mo, Ag, Te, Hf, Cd
0,1 - 0,01	U, Ge, Br, Zr, Sb, La, Nb, Eu, Tb, Au
10^{-2} - 10^{-3}	Ba, Ce, Sm, Gd, Yb, Th

У Sc и Zn получены наибольшие значения степени очистки - 0,8 и 0,5 соответственно.

Литература

1. Янковская Т.А., Карамнова В.С., Азонцева Л.Н. У Всесоюзное совещание по активационному анализу и другим радиоаналитическим методам. Ташкент, ИЯФ АН УзССР, 1987 г., тез. докл. т.2, с.221.
2. Лукницкий В.А., Карамнова Г.И. Там же, с.222.
3. Гильберт Э.Н., Образовский Е.Г., Бузлаева И.П., Глухов Г.Г., Сердик В.В., Свиноаренко В.А. Там же, с.223.
4. A Mizohata, T Mashiro, T Tsujimoto.
-J. Radioanal. Chem, 1978, 42, p.143.
5. Назаров В.М., Фронгасьева М.В. В сб.: Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды, Л.: Гидрометеоздат, 1985, с.156.
6. Назаров В.М., Переседов В.Ф., Сысоев В.П. В сб.: Краткие сообщения ОИЯИ, № 6-85, Дубна, 1985, с.42.
7. Гаджиков В. ОИЯИ, Р10-5035, Дубна, 1970.
8. Богач Я. и др. В сб.: III совещание по использованию ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач, ОИЯИ, Р18-12147, Дубна, 1979, с.131.

Рукопись поступила в издательский отдел
23 марта 1988 года.

Беляков Ю.И. и др.

18-88-204

Использование резонансных нейтронов
для анализа алюминия особой чистоты

Определялось содержание микропримесей различных элементов в образцах алюминия особой чистоты, полученного методом зонной плавки. Концентрации примесных элементов определялись методом нейтронного активационного анализа на реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ. В образцах АОЧ обнаружено 28 элементов, из них для 22 элементов определены концентрации, которые лежат в пределах $10^{-4} \div 10^{-9}$ /вес.%. Получены также значения степени очистки для различных примесных элементов, которые лежат в интервале от 10^{-3} до 0,8.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод О.С.Виноградовой

Belyakov Yu.I. et al.

18-88-204

The Use of Neutron Resonances for Analysing
Superclean Aluminium

The content of microimpurities of different elements in samples of superclean aluminium obtained by the melting zone method was determined. The impurity element concentration was determined by the neutron activation analysis method on the IBR-2 reactor of Laboratory of Neutron Physics, JINR. 28 elements have been discovered in the samples investigated, among them for 22 elements the concentrations have been determined as lying within the $(10^{-4} \div 10^{-9})$ weight %. Values of cleaning degree for various impurity elements have been determined for different impurity elements within the 10^{-3} upto 0.8 range.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988