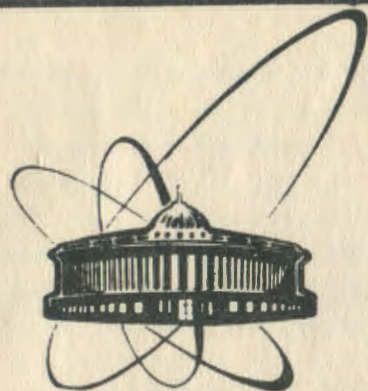


90-427



объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

18-90-427

Ш.Гэрбиш, Б.Далхсүрэн¹, В.П.Перелыгин,
О.Д.Маслов, Г.С.Попеко, О.Отгонсүрэн²,
А.Г.Белов, К.А.Гаврилов, Н.Норов¹,
Р.И.Петрова, А.Рийжээ, Л.Энхжин

СПОСОБЫ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ УРАНА И ТОРИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОТРОНА

Направлено на 5-е Совещание по ядерно-аналитическим
методам, Дрезден, ГДР, 13-17 мая 1991 г.

¹Лаборатория ядерных исследований МГУ, Улан-Батор

²Педагогический институт, Улан-Батор

1990

В Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ были разработаны различные способы определения урана и тория в образцах сложного геохимического состава. Развитие этих методов связано с многолетними работами, которые проводились в ЛЯР по поиску сверхтяжелых элементов в природе [1]. Методы основаны на регистрации гамма-излучения и осколков деления ядер, возникающих при активации ядер урана и тория тормозным излучением микротрона и фотонейтронов. Работы были выполнены, в основном, на микротроне (МТ-22 или МТ-25) [2].

Определение содержания урана и тория необходимо для решения различных задач геологии. В настоящее время становится особо актуальным контроль за этими элементами для экологии.

Поэтому предлагаемая нами работа, на наш взгляд, представляет практический интерес.

1. Методы инструментального активационного анализа урана и тория

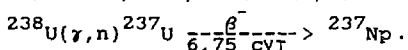
С целью улучшения экологических факторов производства электроэнергии на угольных ТЭС необходим контроль на содержание в углях таких нестабильных тяжелых элементов, как уран и торий, выбросы которых представляют серьезную угрозу для окружающей среды. О присутствии урана в каменных и бурых углях отмечается во многих работах [3,4].

В процессе сжигания угля уран и продукты его распада распределяются между зольными уносами и часть остается в шлаке.

В результате проведенного нами исследования элементного состава углей из 17 месторождений МНР в десяти обнаружено повышенное содержание урана (в 10 и 100 раз выше кларкового содержания урана в земной коре). Результаты исследований аэрозольных проб показывают в зимнее время резкое повышение в г. Улан-Баторе содержание радона в воздухе [5], что связано с работой ТЭС. В связи с этим становится важным планомерный контроль технологических углей и продуктов их сжигания на содержание урана и тория. В последние годы для определения содержания урана в различных объектах большое распространение получили инструментальные ядерно-физические методы.

В нейтронно-активационном анализе определение содержания урана основано на активации пробы надтепловыми нейтронами с последующим измерением с помощью полупроводникового Ge(Li) или HP (сверхчистого) Ge-детектора [4,5] наведенной гамма-активности радиоизотопов ^{239}U ($T_{1/2}=23,5$ мин; $E_{\gamma}=44,0(4)$ и $74,7(59)$ кэВ) или ^{239}Np ($T_{1/2}=2,35$ сут; $E_{\gamma}=106(23)$; $228(11)$ и $278(4)$). Однако этот вариант не всегда удовлетворяет необходимым требованиям. В случае применения реактора достигается предел обнаружения порядка $0,1-1$ г/т и зависит от состава исследуемых образцов. В присутствии Mn и Na предел обнаружения увеличивается.

Другим вариантом является методика инструментального гамма-активационного определения урана с помощью тормозного излучения микротрона [6]. В работе [7] исследованы возможности определения урана в геологических образцах путем регистрации гамма-квантов радиоизотопа ^{237}U , образующегося в результате фотоядерной реакции (γ, n) из ^{238}U (см. табл. 1):



Нами разработана методика определения содержания урана и тория в образцах из МНР: в углях, рудах и продуктах их переработки с использованием микротрона. Образцы каменного и бурого углей, шлака и стандартных материалов в виде порошка помещались в полиэтиленовые цилиндрические капсулы. Диаметр капсул 20 или 35 мм, высота 4 мм. Капсулы с торцов закрывались лавсановой пленкой толщиной 6-10 мкм.

В качестве стандартных материалов использовались образцы почвы СССР: СП-1 ГСО 901-76, СП-2 ГСО 902-76; МАГАТЭ: soil-5, soil-7; США: NBS SRM-1632a (coal) и СЗВ: углистый сланец TS.

При одном облучении количество образцов вместе со стандартными материалами составляло 12-14 штук. Образцы облучались в течение 4-5 часов при токе пучка микротрона 12-20 мкА. Максимальная энергия ускоренных электронов равнялась 18 МэВ. В случае анализа только урана облучение производилось при максимальной энергии ускоренных электронов. Время выдержки при одновременном анализе урана и тория составляло 20 часов, а в случае анализа урана 72-96 ч. Целесообразно при анализе содержания урана в природных минералах по методу ГАА использовать гамма-линии от радиоизотопа ^{237}U с энергиями

59,6; 97,1 и 101,1 кэВ. Использование линии с $E_{\gamma} = 208,0$ в аналитических целях нецелесообразно, так как в этой области спектра при анализе проб со сложным химическим составом наблюдается большой комптоновский фон и чувствительность анализа ухудшается. Кроме того, присутствие Zn и Ga в пробе влияет на определение содержания урана из-за наложения фотопиков от ^{67}Cu , образующегося по реакции (γ, p) из Zn ($E_{\gamma} = 209$ кэВ) и ^{67}Ga ($E_{\gamma} = 208,96$ кэВ).

В разработанной нами методике определения содержания урана по гамма-линии 59,6 кэВ от радиоизотопа ^{237}U достигнут предел обнаружения урана в углях 0,1-0,05 г/т, при использовании для регистрации гамма-квантов тонких Ge(Li)-и HP Ge-детекторов с энергетическим разрешением 0,6 кэВ на линии 122,1 кэВ ^{57}Co .

Основными интерферирующими элементами при определении содержания U методом ИГАА в углях могут быть Lu и Re. Экспериментальное отношение нормированных площадей пиков неразрешенных линий U, Re и Lu с энергиями $E_{\gamma} = 59,54$ кэВ (^{237}U); $E_{K_{\alpha 2}} = 59,32$ кэВ ($^{184,184m,186}\text{Re}$) и $E_{K_{\beta 1}} = 59,30$ кэВ ($^{174,174m}\text{Lu}$) составляет 300:40:1 соответственно (время выдержки 50 ч и $E_{\gamma}^{\text{max}} = 18$ МэВ). Вкладом лютеция на линии 59,54 кэВ в общем случае можно пренебречь в углях. Рений же является рассеянным элементом, который чаще всего сопутствует некоторым минералам, содержащим Mo, Cu, Pb и Zn. В случае присутствия рения в анализируемой пробе учитывается его вклад в линию 59,54 кэВ. Оценка проводится по другим линиям изотопов рения (например, $E_{K_{\alpha 2}} = 57,98$ кэВ; $E_{K_{\beta 1}} = 67,20$ кэВ и $E_{\gamma} = 137,16$ кэВ). При использовании гамма-линии $E_{K_{\alpha 1}} = 101,07$ кэВ для расчета концентрации урана предел его обнаружения уменьшается 1,5-2 раза по сравнению с результатами, полученными по фотопику $E_{\gamma} = 59,54$ кэВ.

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 ($T_{1/2} = 27,4$ сут) с энергиями 299,9; 311,8; 340,3; 375,2; 398,2 и 415,6 кэВ [8]. При использовании этого метода определения тория предел обнаружения достигает 0,1-1 г/т и зависит от концентрации мешающих элементов, например Eu, Au, Lu, Ge, Ba, Tl, Sr и др.

Для определения содержания тория методом ГАА целесообразно использовать фотоядерную реакцию [9]

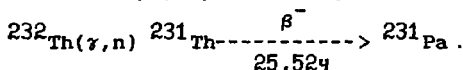


Таблица 1

Ядерно-физические характеристики изотопа ${}^{237}\text{U}$ и ${}^{231}\text{Th}$		
Изотопы и период полураспада	Основные аналитические γ -кванты, кэВ	Квантовые выходы на 100 распадов, %
${}^{237}\text{U}$ 6,75 сут	332,34	1,25
	208,00	22,40
	164,59	1,92
	64,94	1,25
	59,54	34,60
	26,34	2,32
* χ -лучи U	$E K_{\alpha 1} = 101,07$	24
	$E K_{\alpha 2} = 97,08$	14
${}^{231}\text{Th}$ 25,52 ч	89,94	1,07
	84,24	7,00
	25,65	14,14
	* χ -лучи Pa	
	$E K_{\alpha 1} = 95,87$	0,71
$E K_{\alpha 2} = 92,28$	0,41	

*Квантовые выходы χ -лучей U и Pa вычислены из измеренных γ -спектров, образующихся при облучении тормозным излучением 100 мкг урана и тория (энергия 22 МэВ и ток 15 мкА).

Отсюда видно, что определение тория можно проводить по гамма-излучению радиоизотопа ${}^{231}\text{Th}$ с энергией 25,65; 84,24 и 89,94 кэВ. Чувствительность и точность будут также зависеть от химического состава анализируемого образца вследствие наложения interfering изотопов. Наведенная активность радиоизотопа ${}^{231}\text{Th}$ измерялась с помощью тонкого $\text{Ge}(\text{Li})$ - и HP Ge -детекторов и для количественного анализа тория использовалась гамма-линия 84,24 кэВ. При использовании гамма-линии 84,24 кэВ мешающим элементом является Pb . Экспериментально найдено отношение концентрации свинца и тория, равное $C(\text{Pb})/C(\text{Th}) < 10$. При этом можно пренебречь вкладом свинца в фотопик с $E = 84,24$ кэВ ${}^{231}\text{Th}$ [9]. Отметим, что отношение средних содержаний Pb и Th в различных геологических породах, образцах углей и в зем-

ной коре оказывается меньше 20. Предел обнаружения определения тория по гамма-излучению 84,24 кэВ достигает 0,05-1 г/т.

Разработанный метод определения урана и тория использовался для анализа горных пород, природных материалов и каменного угля МНР. Правильность результатов определения содержания урана и тория контролировалось анализом стандартных материалов и сравнением с результатами, полученными другими методами. Данные сравнения представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Результаты определения урана и тория в некоторых стандартных материалах (n=4; P=0,95; $t_{обл.}$ = 4 ч ; $t_{выд.}$ = 20 ч ; $t_{изм.}$ = 20 мин)

Наименование	Содержания U и Th, г/т			
	найденно по ИГАА		аттестованные данные	
	U	Th	U	Th
СТ-1А ГСО 519-84П СССР	1,10(25)	3,0(6)	0,8(2)	2,6(8)
СГ-1А ГСО 520-84П :-	65(3)	137(8)	63(4)	130(10)
СГД-1А ГСО 521-84П :-	1,8(6)	10,0(5)	2,0(5)	9(1)
GM ST RGW 2299 ГДР	7,9(5)	33(2)	8,00(9)	36(3)
BM ST RGW 2300 :-	3,7(5)	10,6(5)	4*	11*
Soil-5 МАГАТЭ	2,9(3)	10,9(8)	3,0(5)	11(7)
Soil-7 :-	2,5(5)	8,1(5)	2,6(4)	8(1)
SL-1 :-	3,8(5)	15,0(5)	4,02(32)	14(1)
Syenite SY-2 САНМЕТ	286(8)	375(8)	290*	380*
:- SY-3 :-	646(12)	1010(12)	650*	990*
Gabbro MGR-1 :-	0,26(5)	0,95(6)	0,3*	1*

Примечание: в скобках дана погрешность последних цифр;

* не аттестованные данные.

Предложенный метод ИГАА с помощью микротрона позволяет определять до 0,05 г/т урана и тория в углях и геологических объектах без предварительной химической обработки, что в 10-100 раз превышает предел обнаружения, полученный методом НАА с помощью надтепловых нейтронов микротрона.

Таблица 3

Сравнительные результаты определения содержания
урана в технических пробах угля и золы *)

Номер пробы	Навеска проб, г	Содержание U, г/т	
		ИГАА	трековым методом
1	2	3	4
1	0,84	2,0 (5)	0,7
2	0,87	2,0 (5)	1,8
3	0,63	3,0 (6)	1,3
4	0,94	10 (2)	8,5
5	0,78	4,0 (6)	5,2
6	0,85	7(1)	8,4
7	1,16	2,0 (5)	1,6
8	1,03	2,0 (5)	2,6
9	1,12	4,0 (6)	3,7
10	1,44	4,0 (6)	4,5
11	1,01	2,0 (5)	1,7
12	0,82	2,0 (5)	1,0
13	1,29	160 (10)	164
14	1,21	23 (2)	22
15	1,38	20 (2)	22
16	1,21	6,0 (8)	5
17	2,03	2,0 (5)	2,6
18	1,46	21 (3)	18
19	1,30	14 (3)	13
20	1,34	27 (5)	26
21	0,96	17 (4)	17
22	1,33	76 (8)	92
23	1,11	1,0 (3)	0,4
24	1,04	4,0 (8)	2
25	1,70	18 (4)	28
26	1,71	19 (4)	23
27	0,92	19 (5)	28
28	1,15	329 (35)	285

Примечание: в скобках дана погрешность последних цифр.

2. Гамма-спектрометрический метод определения естественных радиоактивных элементов

Гамма-спектрометрия с применением HP Ge-детекторов широко используется для определения естественных радиоактивных элементов в углях и горных породах. В частности, характер спектров гамма-излучения проб позволяет по однократному измерению определять в них содержание урана, тория и калия. Для этого могут быть использованы характерные линии определяемых элементов, либо тех продуктов их распада, которые в углях находятся в равновесии с данными элементами.

Для измерения угольных проб использовался сверхчистый германиевый детектор с рабочим объемом 52 см^3 (разрешение 2 кэВ на линии $1332,5 \text{ кэВ}$), 4096-канальный амплитудно-цифровой кодировщик MCA-100 фирмы "CANBERRA" и персональный компьютер IBM-PC/AT. Спектры гамма-излучений обрабатывались стандартной программой SISTEM-100 фирмы "MICROSOFT".

Точность анализа урана связана, в основном, с погрешностью определения фотопика 186 кэВ , который находится на довольно высоком комптоновском пьедестале от гамма-линии дочерних продуктов распада ^{222}Rn . Для образцов с содержанием урана $10^{-2} \%$ регистрация спектра в течение 1 ч может обеспечить точность анализа 4 %. Для увеличения чувствительности анализа пробы угля помещались в сосуды Маринелли (цилиндрические банки с углублением для детектора). Вес проб составлял $\sim 500 \text{ г}$. Продолжительность измерений одной пробы была 1-2 ч в зависимости от содержания естественных радиоактивных элементов. В спектре регистрируются практически все известные гамма-линии изотопов, входящих в естественные радиоактивные ряды и ^{40}K .

Для определения эффективности детектора при данной геометрии использовались стандартные растворы, которыми заполняли измерительный сосуд Маринелли.

Удельную активность i -го нуклида в пробе рассчитывали по формуле:

$$A_i = \frac{S(E_{ki})}{n_{ki} \epsilon(E_{ki}) \omega t m} \quad (\text{Бк/кг}), \quad (1)$$

где $S(E_{ki})$ - площадь пика полного поглощения i -го нуклида с энергией E_k , имп., n_{ki} - квантовый выход гамма-излучения i -

го нуклида с энергией E_k , гамма-квант/расп.; t -продолжительность измерения, с; m -масса проб, кг; ϵ_0 -эффективность детектора, которая определена экспериментально при измерении стандартных водных растворов, ω -значение коэффициента, полученное экспериментально для сосуда Маринелли с объемом 700 см³, которое зависит от энергии гамма-квантов и плотности пробы.

Расчет концентраций радиоактивных элементов производился по следующим соотношениям:

$$C_U \text{ (г/т)} = 1.75 U^{235} \text{ (Бк/кг)}$$

$$C_{Th} \text{ (г/т)} = 0.245 Th^{232} \text{ (Бк/кг)}$$

$$K \text{ (\%)} = 3.3 \times 10^{-3} \text{ (Бк/кг)}.$$

Содержание урана можно определить по характерным линиям гамма-излучения урана-235. Для определения радия используется единственная линия 186,2 кэВ, возникающая при распаде ²²⁶Ra. Однако в гамма-спектре эта линия при обычном разрешении полупроводниковых спектрометров (2 кэВ в этой области) сливается с линией 185,7 кэВ излучения урана-235 в общий пик 186 кэВ (при равновесии между ураном и радием этот вклад составляет 40%). Концентрация радия (в предположении радиоактивного равновесия с радоном) также рассчитывалась по наиболее интенсивным фотопикам с энергиями 353 (²¹⁴Pb) и 609,4 (²¹⁴Bi) кэВ. Содержание тория определялось по фотопикам с энергиями 909 кэВ (²²⁸Ac), 583 и 2614,5 (²⁰⁸Tl).

Независимые определения урана и тория по нескольким гамма-линиям существенно повышают статистическую точность анализа. Вместе с тем наличие на спектрограммах многих хорошо разрешенных фотопиков, принадлежащих разным членам радиоактивного семейства, позволяет определять степень и место нарушения равновесия в этом ряду.

В таблице 4 представлены результаты сопоставления данных гамма-активационного и гамма-спектрометрического методов анализа нескольких проб угля из Багануурского месторождения.

Концентрация радиоактивных элементов в исследованных образцах колеблется в следующих пределах: от 0,4 до 158 г/т для урана; от менее 0,03 до 0,3% для калия; от 0,4 до 30 г/т для тория. Распределение урана по разрезу угольных пластов весьма неравномерно. Как мы предполагаем, высокое содержание ура-

на в угле может быть обусловлено наложением процессов инфильтрации природных вод и сорбции урана на органическом веществе.

Таблица 4
Содержание урана в некоторых пробах углей

Багануурского месторождения, г/т

N	АНАЛИЗ		N	АНАЛИЗ	
	гамма-активационный	гамма-спектрометрический		гамма-активационный	гамма-спектрометрический
1	9	10	17	17	18
2	8	7	18	1	-
3	10	9	19	151	158
4	0,2	0,5	20	12	11
5	1,3	1,5	21	13	13
6	1	1	22	14	13
7	1	1	23	7	6
8	0,3	-	24	26	27
9	26	32	25	0,5	-
10	5	3	26	1	-
11	42	35	27	1	-
12	5	4	28	1	-
13	14	23	29	1	-
14	16	29	30	8	7
15	26	17	31	78	76
16	1,2	1,7	32	26	27

В табл. 5 приводятся содержания радиоактивных элементов в гуминовых кислотах Багануурских углей и в исходных углях. К гуминовым кислотам относят ту часть органических соединений, которая экстрагируется из гумусовых бурых углей слабыми растворами щелочей и выпадает в осадок из щелочного экстракта при добавлении серной кислоты. К гуминам относят остаток органического вещества после выделения щелочного экстракта гуминовых кислот.

Воспроизводимость данной методики проверялась сравнением результатов определения урана в углях из Багануурского месторождения Монголии, выполненных гамма-активационным и гамма-

спектрометрическим методами. Проведены анализы урана гамма-спектрометрическим методом более 100 образцов угля Багануурского месторождения, представляющих большую часть добываемого угля. Показано, что повышенные концентрации урана относятся лишь к краевым окислительным частям угольных пластов и уран концентрируется преимущественно в аморфном гумусовом веществе.

Таблица 5

Результаты изучения радиоактивностей окисленных углей, гуминовых кислот и остатков Багануурских углей

Пробы	Удельная активность, Бк/кг				Содержание элементов		
	^{235}U	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K	U, г/т	Th, г/т	к, %
1. Уголь	12	26	107	367	20	6,5	1,2
2. Na-гумат	9,1	23	216	550	16	5,6	1,8
3. К-гумат	9,0	31	73	3913	16	7,6	13,0
4. Гумат	6,0	13	59	637	11	3,7	2,1
5. Остаток	1,8	34	22	1206	3,2	8,3	4,0

3. Определение содержания урана и тория методом треков

Физической основой метода является применение фотонейтронов (тепловых) и гамма-квантов с энергией (20 ± 5) МэВ, которые индуцируют деление урана-235 (тепловые нейтроны) и урана-238 и тория-232 (гамма-кванты). Осколки мгновенного деления ядер регистрируются с помощью диэлектрических детекторов (пленки из лавсана); треки осколков затем протравливаются в растворах химически активных веществ до размеров 5-7 мкм, что позволяет проводить поиск и счет треков под микроскопом при увеличении 100-300 X. Контроль флюенса фотонейтронов и гамма-излучения осуществляют с помощью калиброванных препаратов естественного урана и тория.

а) Определение содержания урана

Исследуемые образцы измельчали в тонкий порошок в агатовой ступке. Затем поместили их в пакеты из лавсана (детектор), запаивая по контуру. В такие же лавсановые пакеты поместили эталоны из естественного урана (слой 0,13; 1,15 или 12,5 мкг/см² на никелевой подложке).

Облучения тепловыми нейтронами провели в графитовой призме на микротроне МТ-25 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ флюенсом $\geq 10^{12}$ нейтр./см².

Травление лавсана произвели в 6,25 N щелочи NaOH при 60°C в течение 60 мин (лавсан в контакте с препаратом) и 120-180 мин (лавсан в контакте с образцом).

Определение содержания урана произвели по формуле (в граммах: урана на грамм образца):

$$C_U = \frac{N_{\text{тр.обр.}}}{N_{\text{тр.эт.}}} \cdot \frac{C_{\text{эт.}} \cdot \epsilon}{R_{\text{эф.обр.}}}, \quad (2)$$

где $N_{\text{тр.обр.}}$ и $N_{\text{тр.эт.}}$ - измеренные плотности треков для образца и эталона, $C_{\text{эт.}}$ - (0,13; 1,15 и 12,5) $\times 10^{-6}$ г урана для эталонов, ϵ - эффективность регистрации осколков в лавсане, случай тонкого плоского препарата). $R_{\text{эф.обр.}}$ рассчитывался с учетом атомных концентраций элементов, составляющих основу исследуемого образца (уголь, зола углей) по формуле

$$R_{\text{эф.обр.}} = (0,046 \sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i + 0,78) \text{ мг/см}^2. \quad (3)$$

Использование флюенса нейтронов 10^{12} нейтр./см² позволяет определять содержание урана на уровне концентраций до 10^{-2} г/т, однако из-за трудоемкости просмотра наиболее рационально проводить измерения в области $C_U \geq 0,1$ г/т.

Повышение флюенса до 10^{13} нейтр./см² требует времени облучения на микротроне до 24 ч, что может быть оправдано при исследованиях больших партий образцов (≥ 100 шт.) с кларком урана 0,1-0,01 г/т.

б) Определение отношения концентраций урана и тория

Процедура подготовки и упаковка образцов и эталонов урана и тория аналогична предыдущему случаю. В качестве эталона урана использовался препарат 12,5 мкг/см и 120 мг/см^2 -металлический уран. В качестве эталона тория использовался 2 мм слой металлического тория или порошок $\text{Th}(\text{CO}_3)_2$. Облучение образцов и эталонов производилось в пучке ≈ 20 МэВ гамма-квантов микротрона МТ-25 флюенсом $\geq 10^{16}$ гамма-квантов. Сечение деления урана-238 и тория-232 гамма-квантами с энергией ≈ 20 МэВ составляет соответственно $\sigma_U \approx 2,5 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2$ и $\sigma_{\text{Th}} \approx 1,1 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2$.

Концентрация урана C_U известна из первого опыта. Использовался один и тот же эталон урана. Концентрация тория определяется по формуле:

$$C_{Th} = \left\{ \frac{N_{Обр}^{\gamma}}{N_{Обр}^n} \frac{N_{Эт}^n}{N_{Эт}^{\gamma}} \frac{\sigma_U}{\sigma_{Th}} - \frac{\sigma_U}{\sigma_{Th}} \right\} C_U, \quad (4)$$

где $N_{Обр}^n$; $N_{Обр}^{\gamma}$; $N_{Эт}^n$; $N_{Эт}^{\gamma}$ - число треков от образца и эталона урана при облучении нейтронами, гамма-квантами, σ_U , σ_{Th} - сечения деления урана и тория гамма-квантами.

Для определения безразмерной величины C_{Th}/C_U измерения ограничиваются измерением указанных выше четырех плотностей треков $N_{Обр}^{\gamma}$; $N_{Обр}^n$; $N_{Эт}^{\gamma}$; $N_{Эт}^n$. Для проверки соотношения сечения деления U и Th (σ_U/σ_{Th}) реальным спектром гамма-квантов микрофона МТ-25 необходимо провести опыты: а) с толстым слоем урана и тория; б) с тонкими калиброванными слоями урана.

В первом опыте на микрофоне МТ-25 было проведено облучение гамма-квантами с энергией 20 МэВ. Детектор-полиэтилентерефталат (лавсан) с толщиной 60 мкм.

Опыты :

а) Облучение в течение 5 с

1. Уран металлический $N_U = 1,6 \times 10^6$ тр/см²

2. Торий металлический $N_{Th} = 7,3 \times 10^5$ тр/см²

$$N_U/N_{Th} = 2,2$$

3. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($R_{эф} = 1,1$ мг/см²) $N_U = 3,5 \times 10^5$ (тр/см²)/ $R_{эф}$

4. $Th(CO_3)_2$ ($R_{эф} = 1,55$ мг/см²) $N_{Th} = 2,25 \times 10^5$ тр/см²/ $R_{эф}$

$$N_U/N_{Th} = 2,2$$

5. Уран - 12,5 мкг/см² $5,2 \times 10^3$ тр/см²

б) Облучение в течение 30 с

Уран - 12,5 мкг/см² $3,4 \times 10^4$ тр/см²

в) Облучение в течение 1 ч

1) Уголь-1 $N = 3,7 \times 10^3$ тр/см²

$$C_U = \frac{3,7 \times 10^3}{2,3 \times 10^6} \frac{0,9 \cdot 12,5 \times 10^{-6}}{1,1 \times 10^{-3}} = 0,16 \text{ г/т } (0,9 \times 10^{-5})$$

2) Уголь-2 $N = 1,15 \times 10^4$ тр/см²

$$C_U = \frac{1,15 \times 10^4}{2,3 \times 10^6} \frac{0,9 - 12,5 \times 10^{-6}}{1,1 \times 10^{-3}} = 0,51 \text{ г/т } (3,8 \times 10^{-5})$$

3) Конкреция-1 $N = 4,6 \times 10^3 \text{ тр/см}^2$

Конкреция-2 $N = 1,2 \times 10^4 \text{ тр/см}^2$.

Известно, что $C_U = 5 \text{ г/т}$. Тогда $C_{Th}(1) = 0,33 \text{ г/т}$;

$C_{Th}(2) = 0,115 \text{ г/т}$.

Определение концентрации урана (без тория) требует 1 ч облучения гамма-квантами на микротроне. Оно соответствует 90-100 ч облучения тепловыми нейтронами на микротроне. Уровень чувствительности с гамма-квантами приблизительно равен 10^{-2} - 10^{-3} г/т урана. Таким образом, при определении урана с помощью гамма-квантов мы получили трековые данные, хорошо согласующиеся с данными гамма-активационного анализа (0,1 г/т и 9 г/т для одного и 0,51 г/т и 0,38 г/т для другого образца урана соответственно).

Что касается определения тория трековым методом на микротроне, то из-за разницы сечения $\sigma_U^\gamma / \sigma_{Th}^\gamma = 2,2$ наименьшая измеряемая концентрация тория должна превосходить по крайней мере в 2 раза концентрацию урана. Здесь необходима дальнейшая работа с эталонами, содержащими торий и уран.

Существенным новым результатом этого подхода явилась возможность прямого определения соотношения сечений деления урана и тория гамма-квантами (протонами, быстрыми нейтронами, альфа-частицами и др.). Это достигается путем использования металлических слоев ($D > 20 \text{ мг/см}^2$) урана и тория, для которых эффективный пробег осколков (регистрируемых внешним детектором) один и тот же $\sim 5 \text{ мг/см}^2$ (данные 1968 года).

Такая постановка опыта учитывает особенности данного источника (спектр, энергия) и исключает ошибки, неизбежные при измерениях абсолютных сечений деления тория и урана инструментальными методами.

4. Определение содержания урана методом электрохимического травления

Другим методом визуализации следов от осколков спонтанного деления делящихся материалов является электрохимическое трав-

ление диэлектрических детекторов [10-14]. При этом следы протравливаются до размеров 100-150 мкм, что позволяет подсчитывать их число на детекторах большой площади визуально, с помощью проектора или бинокулярной лупы.

Измельченные образцы углей и продуктов его сжигания в количестве $\sim 10 \text{ мг/см}^2$ наносились на поверхность детектора, изготовленного из лавсана толщиной 175 мкм. Площадь детектора, занимаемая образцом, составляла $\sim 10 \text{ см}^2$. Для закрепления слоя в образец вносился спиртовой раствор клея БФ-2. После высушивания образца сверху помещался другой детектор и жестко фиксировался.

Определение содержания урана в исследуемых образцах проводилось с помощью методов сравнения и добавок. В качестве сравнительного эталона использовался образец железо-марганцевой конкреции с содержанием урана, равным 5 г/т. В методе добавок в образец угля вносились аликвоты азотнокислого раствора урана. Детекторы с образцами и эталонами облучались тепловыми нейтронами в графитовой призме микротрона (МТ-22 или 25) с интегральным потоком 10^{12} нейтр.см⁻². После облучения детекторы подвергались электрохимическому травлению. Травление проводилось в растворе 6N NaOH при температуре 75 °C в течение 1 ч при напряженности поля 10 кВ/см и частоте 5 кГц.

Число треков от осколков вынужденного деления урана пропорционально содержанию урана в образцах одного и того же химического состава. В таблице 6 даны результаты определения содержания урана в углях по методу добавок.

Расчет концентрации урана в исследуемом образце проводили по формуле:

$$C_{\text{обр.}} = \frac{N_{\text{обр.}} C_{\text{эт}}}{N_{\text{эт}}}, \quad (5)$$

где $C_{\text{обр.}}$; $C_{\text{эт.}}$ - содержание урана в образце и эталоне, в г/т, $N_{\text{обр.}}$; $N_{\text{эт.}}$ - число треков от образца и эталона.

При использовании в качестве эталона образца конкреций расчет содержания урана проводился по формуле (5), где учитывается изменение длины пробега $R_{\text{эф.}}$ осколка деления в зависимости от элементного состава вещества.

Таблица 6

Образец	Число треков на см ²	Содержание урана, г/т
1	88	53 (5)
2	307	190 (11)
3	450	250 (12)
4	539	320 (14)

Примечание: в скобках дана погрешность последних цифр.

Ряд образцов углей анализировался на содержание урана другими методами [15]. Результаты этих анализов представлены в таблице 7.

Таблица 7

Результаты определения содержания урана в углях

Образец	Содержание урана, г/т	
	Трековый метод	по реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{239}\text{U}$
1	2,5 (2)	3,0 (3)
2	7,2 (1)	7,4 (3)
3	2,4 (3)	2,6 (2)

Примечание: в скобках дана погрешность последних цифр.

Из представленных результатов видно, что трековый метод анализа урана в углях позволяет получать вполне удовлетворительные результаты. При двухчасовом облучении нейтронами на микротроне (энергия электронов 25 МэВ, ток электронов 20 мкА) предел обнаружения урана достигает 10^{-2} г/т при площади лавсанового детектора, находящегося в контакте с образцом, равной 10 см². Метод удобен при проведении массовых анализов на уран углей и продуктов их сжигания.

Известно, что ядра Th делятся при взаимодействии с надтепловыми нейтронами, поэтому, зная соотношение ядер ^{235}U и ^{238}U и облучая детекторы с образцами углей в графитовой призме микротрона надтепловыми нейтронами (образцы облучают с кадмиевым экраном) и надтепловыми нейтронами, можно определять концентрацию Th.

5. Определение содержания урана с помощью ионизационной камеры

Метод определения содержания урана в образцах сложного элементного состава основан на регистрации осколков вынужденного деления ядер урана тепловыми нейтронами. Регистрация осколков деления производилась двойной ионизационной камерой, в которую одновременно помещались исследуемый и эталонный образцы. Сравнивая счет осколков деления из исследуемого образца со счетом эталона, можно найти содержание урана в образце.

Для получения фотонейтронов использовался микротрон (МТ-22 или МТ-25). Микротрон давал средний ток электронов 16 мкА с энергией 20 МэВ. Длительность импульсов микротрона составляла 2,5 мкс, частота 400 Гц. Для генерации нейтронов служил ураново-бериллиевый конвертор, который окружен графитовым замедлителем, имеющим форму куба с ребром 1,2 м. В графитовом кубе сделана полость, в которую помещалась ионизационная камера. Поток нейтронов на камеру составлял $2 \cdot 10^8$ нейтр./с см².

Корпус ионизационной камеры представлял собой цилиндр высотой 35 мм и диаметром 200 мм, изготовленный из нержавеющей стали. Внутри корпуса на тефлоновых изоляторах крепятся параллельно друг другу три электрода. Электроды были изготовлены из нержавеющей стали в виде дисков диаметром 150 мм и толщиной 1 мм. Расстояния между электродами составляли 12 мм. На средний электрод, общий для двух ионизационных камер, подавалось высокое напряжение + 300 В. С двух других электродов снимались сигналы. Камера заполнялась метаном. Давление газа в камере составляло 1 атм. Метан был выбран в качестве рабочего газа из-за малой вероятности поглощения в нем гамма-квантов и высокой скорости дрейфа электронов. В течение длительности импульса микротрона в камере возникала сильная ионизация, связанная с взаимодействием гамма-излучения с газом ионизационной камеры, которая значительно превышала ионизацию, производимую осколками деления ядер. Сигналы с электродов камеры после усиления и формирования на R-C цепях задерживались на 3 мкс и поступали на спектрометрическую схему пропускания. Схема пропускания при подаче на неё управляющего сигнала не пропускала сигналы в течение 10 мкс. В качестве управляющих использовались сигналы со схемы модулятора

микротрона. Таким образом, во время импульсов тока микротрона и после них в течение времени порядка 5 мкс сигналы с камеры не поступали на регистрирующую систему.

Исследуемый образец измельчался в тонкий порошок (200 меш), смачивался спиртом и наносился на поверхности электродов. Было разработано два способа анализа образцов. Первый способ - это анализ тонкого слоя образца. Тонким считается такой слой, каждый акт деления ядра в котором будет зарегистрирован ионизационной камерой. Это соответствует толщине слоя не более 200 мкг/см^2 . Концентрация урана в исследуемом образце определялась по формуле:

$$C = \frac{M_{\text{ЭТ.}} \times N}{m \times N_{\text{ЭТ.}}}, \quad (6)$$

где m - масса исследуемого образца,

$M_{\text{ЭТ.}}$ - масса урана в эталонном образце,

$N_{\text{ЭТ.}}, N$ - количество осколков деления ядер урана, зарегистрированных из эталона и образца.

В качестве эталона использовался тонкий слой урана. Содержание урана в слое было определено по альфа-счету, измеренному с помощью большой ионизационной камеры с эффективностью $(49 \pm 1) \%$ [16]. Чувствительность этого способа анализа зависела от содержания урана в электродах ионизационной камеры. В нержавеющей стали, из которой изготовлены электроды, содержание урана составляло $0,2 \text{ г/т}$. При таком содержании урана в электродах достигалась чувствительность анализа $0,5 \text{ г/т}$ за один час облучения. Существенным недостатком этого метода является трудность нанесения тонкого слоя исследуемого вещества на большую поверхность. От качества слоя зависела точность анализа.

Значительно большую чувствительность анализа можно получить при регистрации осколков деления из бесконечно толстого слоя. Бесконечно толстым считается слой, через который не могут пройти и быть зарегистрированы осколки деления ядер урана. Исследуемый образец наносился на поверхности электродов слоем более 5 мг/см^2 . При такой толщине слоя исследуемого образца исключался фон от деления ядер урана в электродах. Однако необходимо знать толщину слоя образца, из которого

осколки деления регистрируются ионизационной камерой. Такая величина слоя называется эффективной толщиной $R_{Эф}$. Эффективная толщина слоя зависит от элементного состава образца, а также от порога регистрации электроники. Для получения зависимости $R_{Эф}$ от эффективного значения атомного номера образца было исследовано семь образцов с известным содержанием урана и известным элементным составом. Счет изучаемых образцов сравнивался со счетом калиброванного тонкого слоя урана. Была получена следующая зависимость:

$$R_{Эф} [\text{мг}/\text{см}^2] = 0,025 \times Z_{Эф} + 0,45 \quad \text{для } 15 < Z_{Эф} < 92$$

$$R_{Эф} [\text{мг}/\text{см}^2] = 0,037 \times Z_{Эф} + 0,25 \quad \text{для } 6 < Z_{Эф} < 15,$$

$$\text{где } Z_{Эф} = \left\{ \sum q_i \times Z_i^3 \right\}^{1/3},$$

q_i - атомная концентрация элемента i в образце,

Z_i - атомный номер элемента i .

Точность, с которой определяется $R_{Эф}$ по этим формулам, составляет 7%.

Зная $R_{Эф}$ образца, можно определить концентрацию урана C [г/г] по формуле:

$$C = \frac{N \times M_{ЭТ}}{N_{ЭТ} \times R_{Эф} \times S}, \quad (7)$$

где N , $N_{ЭТ}$ - количество делений, зарегистрированных от образца и эталона; $M_{ЭТ}$ - масса урана в эталоне в мг; S - площадь исследуемого образца в см^2 . (В камере площадь образца равнялась 350 см^2).

В наших экспериментах $Z_{Эф}$ исследуемых образцов определялось по соотношению счета пиков комптоновского и когерентного рассеяния рентгеновского излучения [17]. Оценка $Z_{Эф}$ на основе известного геологического состава образца дает хорошие результаты для определения $R_{Эф}$. Так, например, ошибка в оценке $Z_{Эф}$ на ± 5 единиц дает ошибку в определении $R_{Эф}$ $\pm 5\%$. Если неизвестен состав образца и нет возможности определить $Z_{Эф}$ каким-либо другим методом, то для определения содержания урана в таких образцах можно применять методику изотопного разбавления. Для этого в исследуемый образец вносят известное

содержание урана ($C_{ЭТ}$). В ионизационную камеру помещают исследуемый образец с внесенным в него ураном и без него и одновременно облучают потоком нейтронов. Тогда концентрацию урана в исходном образце (C) можно найти по формуле:

$$C = \frac{C_{ЭТ} \times N}{N_{ЭТ} - N}, \quad (8)$$

где $N_{ЭТ}$, N - количество делений, зарегистрированных от образца с внесенным в него ураном и без него.

Физическим источником фона при определении содержания урана по регистрации осколков вынужденного деления может быть деление ядер тория. Для выяснения влияния содержания тория в образце на точность определения урана были определены кадмиевые отношения для урана и тория. Для этой цели измерялся счет урана и тория и счет этих же образцов, когда камера помещалась в кадмиевый экран. Кадмиевые отношения оказались равными 110 ± 15 для урана и $1,2 \pm 0,4$ для тория. Такие кадмиевые отношения объясняются тем, что регистрация осколков деления начинается, когда нейтроны успели замедлиться и термализоваться. Кроме того, известно, что сечение деления урана тепловыми нейтронами (4 барн) намного превышает сечение деления тория ($6 \cdot 10^{-5}$ барн). Таким образом, в нашей методике деление ядер тория мешало определению урана при содержании тория в образце, превышающем содержание урана более чем в 10^4 раз. В тех случаях, когда содержание тория превышало содержание более чем в 10^4 раз, для определения содержания урана проводилось два облучения образца в кадмиевом экране и без него. Если величины интегральных потоков в двух этих облучениях одинаковы, тогда из сопоставления счета образца и уранового эталона для этих облучений можно найти содержание урана. Таким способом мы определяли содержание урана в металлическом тории.

Предел чувствительности нашего метода анализа определялся фоном электроники при содержании тория в образце, превышающем содержание урана менее чем в 10^4 раз. Для измерения фона электроники в камеру, закрытую кадмиевым экраном, помещался образец с малым содержанием урана (5×10^{-2} г/г). За три часа облучения, как и ожидалось, был зарегистрирован один импульс,

который объясняется делением урана. Поэтому фон электроники можно считать равным 0,3 имп./час, а предел чувствительности нашей методики можно оценить как 5×10^{-3} г/т урана при облучении за 1 час и содержании тория в таком образце менее 50 г/т. Предел чувствительности при определении содержания урана в металлическом тории составлял 50 г/т.

По представленной методике было проанализировано несколько сотен образцов разного элементного состава [18]. Результаты наших анализов хорошо совпадали с анализами, проведенными другими методами.

Авторы выражают благодарность академику Г.Н. Флерову и профессору Ю.Ц. Оганесяну за постановку задачи и ценные указания, а также Ю.П. Гангрскому и Г.М. Тер-Акопьяну за обсуждение результатов.

Литература

1. G.N. Flerov and G.M. Ter-Akopian Rep. Progr. Phys., 1983, v.46, p.817-875.
2. А.Г. Белов и др. ОИЯИ, 39-82-301, Дубна, 1982.
3. Н.Содном и др. Химия твердого топлива, No 6, 1988, с.29-35.
4. N.Sodnom et al. Isotopenpraxis, No 25(7), 1989, p.286-289.
5. Ш. Гэрбинг. ОИЯИ, 18-89-790, Дубна, 1989.
6. А.Эрнандес, Л.П.Кулькина. ОИЯИ, 18-80-846, Дубна, 1980.
7. Ch. Berthelot et. al. Proceedings of Modern Trends in Activation Analysis, vol.1, Copenhagen, 1986, pp.663-670.
8. Ж.Ганзориг и др. ОИЯИ, 1-7040, Дубна, 1973.
9. А.Эрнандес, А.Г.Белов. ОИЯИ, 18-81-775, Дубна, 1981.
10. G.M. Nassib, J.W. Tuyn, J. Dutrannois Nucl. Instr. and Meth., 1977, 147, p.163-167.
11. G. Somogyi. Rad. Eff., 1977, 34, p.51-56.
12. G.M. Nassib, E. Piech. Nucl. Instr. and Meth., 1978, 154, p.357-381.
13. С.П. Третьякова, Л.В. Джолос. ОИЯИ, 13-80-870, Дубна, 1980.
14. Ким Сон Чун и др. ОИЯИ, P12-82-226, Дубна, 1982.
15. О.Д. Маслов и др. ОИЯИ, 18-12210, Дубна, 1979.
16. М.П.Иванов, Г.М.Тер-Акопьян, М.Р.Шалаевский. ОИЯИ 13-82-860, Дубна, 1982.
17. Е.Л.Журавлева. ОИЯИ 14-80-358, Дубна, 1980.
18. Г.Н.Флеров и др. Радиохимия, т.24, №6, 1982, с782-789.

Рукопись поступила в издательский отдел

14 июня 1990 года.