

СЗУУ. 12с

Г-677

3/12-71

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

6-5664

1389/12-71



Л. В. Горбушина, Л. Я. Жильцова, Е. Н. Матвеева,
Н. А. Сурганова, В. Г. Теняев, В. Г. Тыминский

ЛАБОРАТОРИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

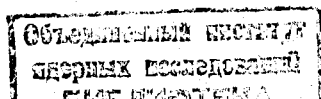
ЭКСТРАКЦИОННО-СЦИНТИЛЯЦИОННЫЙ
СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ
РАДИОИЗОТОПОВ

1971

6-5664

Л.В. Горбушина, Л.Я. Жильцова, Е.Н. Матвеева,
Н.А. Сурганова, В.Г. Теняев, В.Г. Тыминский

**ЭКСТРАКЦИОННО-СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ
СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ
РАДИОИЗОТОПОВ**



До недавнего времени жидкие сцинтилляторы применялись в основном в ядерной физике, а также в радиобиологии для измерения количества изотопа ^{14}C и трития по их бета-излучению ^{/1/}.

Работы последних лет показали, что с помощью жидких сцинтилляторов (ЖС) можно также успешно измерять концентрацию радона, причём чувствительность этого метода в десятки раз выше, чем радиометрического метода ^{/2/}. Немецкие исследователи (Х. Иле, М. Караяянис и А. Муренхоф) измерили с применением ЖС активности искусственных препаратов ^{230}Th , ^{231}Pa и ^{237}Np без продуктов распада. Они предложили схему прецизионной установки для проведения измерений, а также применили стабилизирующие добавки для подавления адсорбции радионуклидов на стенках сосуда с жидкостно-сцинтилляционной смесью ^{/3/}.

Чешские учёные разработали сцинтилляционный метод определения концентрации радия в пробах вод, основанный на химическом получении смеси солей Ba/Ra/SO_4 и ZnS (сцинтиллятор) ^{/4/}. Этот метод также отличается высокой чувствительностью (10^{-13} г/л при точности $\pm 20\%$).

Очевидно, что при изучении естественных радионуклидов с помощью ЖС можно также добиться высокой чувствительности методики, так как в жидкостно-сцинтилляционном препарате регистрируются практически все заряженные частицы при геометрии измерения 4π .

Для исследования возможностей применения жидких сцинтилляторов с целью измерения активности естественных радиоактивных элементов и их изотопов были опробованы два типа жидких сцинтилляторов (ЖС).

Первый тип - водорастворимый сцинтиллятор на основе диоксана с активаторами (на 1 л диоксана 8 г РРО и 50 г нафталина). При смешивании с водой диоксан не теряет своих сцинтилляционных свойств, если количество воды в смеси не превышает 40%^{/5/}.

Второй тип - органический ЖС на основе толуола, не смешивающийся с водой (на 1 л толуола 4 г РРО и 0,05 г РОРОР).

На ЖС первого типа были проведены исследования возможностей применения спектрометрических методик для отдельного определения радиоизотопов в растворах и водах. В качестве альфа-излучателей использовались растворы изотопов ^{233}U , ^{238}U и раствор соли ^{226}Ra без продуктов его распада. В качестве источника бета-излучения применялся эталон электролитически высаженного урана (^{234}U и ^{238}U в равновесии с UX_1 и UX_2), который прикладывался при измерениях вплотную к ЖС. Для регистрации только жесткого бета-излучения UX_2 эталон закрывался алюминиевой фольгой, полностью поглощающей альфа-излучение, а также более мягкое бета-излучение UX_1 . При работе с ЖС первого типа радиоактивный раствор добавлялся непосредственно в ЖС в количестве не более 20% от всего объема. Смесь ЖС с радиоактивным раствором наливалась в стеклянный стаканчик, который помещался на ФЭУ.

Результаты сравнительных измерений амплитуд импульсов, возникающих в ЖС при возбуждении его альфа- и бета-частицами вышеупомянутых изотопов, приведены в табл. 1. При этом амплитуда импульса, возникающего в ЖС от бета-частиц UX_2 , принята за единицу.

Из полученных данных видно, что амплитуда импульсов при возбуждении ЖС альфа-частицами с энергией 5-6 Мэв соответствует амплитуде импульса, возникающего при облучении детектора бета-частицами с энергией 0,5-0,6 Мэв. Из табл. 1 видна также возможность спектрометрического разделения отдельных групп альфа-частиц по амплитудам импульсов, возникающих в ЖС.

Таблица 1

Сравнительная величина амплитуды импульсов от альфа- и бета-частиц в ЖС (в относительных единицах)

№	Источник излучения	Вид и энергия излучения, Мэв	Амплитуда импульса, отн. ед.
1	UX_2	β 2,32	1,0
2	^{233}U	α 4,85	0,28
3	^{226}Ra	α 4,77	0,22
4	^{238}U	α 4,18	0,18

Одним из наиболее экспрессных методов определения концентрации урана в природных водах является колориметрический метод с использованием арсеназо-III в сочетании с предварительной экстракцией урана из воды трибутилфосфатом (ТБФ)^{/6/}. Уран извлекается из воды раствором ТБФ в каком-либо инертном органическом растворителе, а затем реэкстрагируется из ТБФ раствором арсеназо-III и сравнивается на фотоколориметре со стандартным раствором урана в этом индикаторе. Чувствительность такого метода $5 \cdot 10^{-6}$ г/л при погрешности измерения $\pm 20\%$.

Точность и чувствительность метода определения концентрации урана можно значительно повысить (не снижая его экспрессности), если использовать раствор ТБФ в органическом растворителе, например толуоле, как ЖС (сцинтиллятор второго типа).

Как было выяснено экспериментально, наличие ТБФ в растворителе не оказывает существенного влияния на световой выход ЖС (табл. 2). В этой таблице дана сравнительная характеристика относительной амплитуды импульсов (ОАИ), возникающих в ЖС при оптимальных концентрациях активаторов, в зависимости от количества ТБФ. Для сравнения за единицу принята амплитуда импульсов от кристалла стильбена.

Таблица 2

Сравнительная характеристика ОАИ при оптимальной концентрации люминесцирующих добавок в растворителях с экстрагентами и без них

№	Растворитель	Активаторы в г/л растворителя	ТБФ, вес %	ОАИ
1	Толуол (для сравнен.)	4 г РРО, 0,05 РОРОР	-	0,60
2	Толуол	4 г РРО, 0,05 РОРОР	7% ТБФ	0,57
3	Толуол	-	14%	0,54
4	Толуол	-	21%	0,50
5	Толуол	-	28%	0,42
6	Вазелиновое масло	4 г РРО, 0,05 РОРОР, 50 г нафталина	-	0,54
7	Вазелиновое масло	-	7% ТБФ	0,48
8	Вазелиновое масло	-	14%	0,43
9	То же	-	21%	0,39
10	То же	-	28%	0,35

Для исследования возможностей определения концентрации изотопов урана, содержащихся в водах, был применен ЖС на основе толуола (сцинтиллятор второго типа).

Измерения проводились на установке, включающей в себя универсальный сцинтилляционный датчик УСД-1 с ФЭУ-13, дискриминатор ПД-2, высоковольтный выпрямитель ВСВ-2 и пересчётный прибор ПП-8. Сцинтиллятор наливался в стеклянный стаканчик с площадью сечения 10 см^2 , который помещался в светоизолированной камере на торец ФЭУ-13. Для лучшего оптического контакта между дном стаканчика и торцом ФЭУ помещался слой вазелинового масла. В сцинтилляторе с прозрачными стенками, работающем по принципу полного внутреннего отражения, лучи, падающие под углом, большим угла полного внутреннего отражения, не собираются на фотокатоде. При наличии зеркального отражения часть этих лучей собирается на фотокатоде, хотя и является основным источником неоднородностей светосбора. Поскольку практическое использование отражающих стенок имеет смысл в случае, когда коэффициент поглощения сцинтиллятора значительно меньше коэффициента поглощения стенок, то стенки стаканчика были покрыты алюминиевой фольгой. Опыт показал, что при этом регистрируемая скорость счёта возрастает в три раза.

Определение концентрации изотопов урана в водах весьма сложно и требует отработки методик с применением радиохимического анализа. Поэтому на первом этапе исследований было решено ограничить работы выбором оптимальных условий измерений и расчётом порога чувствительности данной методики, а также рассмотреть возможность раздельного изучения радионуклидов, отличающихся видом излучения.

Выбор оптимальной толщины сцинтиллятора. Очевидно, оптимальная толщина ЖС должна быть выбрана при максимальном отношении сигнала к помехе. Поэтому были сняты зависимости скорости счёта фона ($J_{\text{ф}}$) от толщины слоя ЖС (рис. 1) и скорости счёта от

^{234}U (J_u) при постоянной концентрации последнего в ЖС, равной $4 \cdot 10^{-9}$ г/мл, от толщины слоя сцинтиллятора (рис. 2). По полученным данным была рассчитана и построена зависимость $\frac{J_u}{J_\phi}$, соответствующая отношению сигнала к помехе (рис. 3). Как следует из этого рисунка, имеется резкий максимум кривой в точке, соответствующей слою ЖС в 2,5 см. Таким образом, при данной геометрии опыта и условиях измерений оптимальная толщина слоя будет 2,5 см, а оптимальный объем пробы - 25 см^3 .

Определение порога чувствительности. Для полученного оптимального объема пробы был подсчитан порог чувствительности по ^{233}U . Расчет проводился по формуле

$$L = \frac{3 \sqrt{J_\phi}}{\eta} \cdot \sqrt{\frac{1}{t_{\text{эт}}} + \frac{1}{t_\phi}},$$

где J_ϕ - скорость счёта фона, имп/мин, η - чувствительность метода, имп/мин на 1 г, $t_{\text{эт}}$ и t_ϕ - соответственно время измерения эталона и фона, мин.

Чувствительность метода при оптимальном объеме можно определить по данным, взятым из рис. 2, как отношение скорости счёта к количеству ^{233}U в 25 см^3 (оптимальный объем). То есть

$$\eta = \frac{500 \cdot 6}{4 \cdot 10^{-9} \cdot 25} = 3 \cdot 10^{10} \text{ имп/мин на } 1 \text{ г } ^{233}\text{U}.$$

Порог чувствительности с учётом фона, показанного на рис. 1, при времени измерения 5 мин равен

$$L = \frac{3 \cdot \sqrt{40.6}}{3 \cdot 10} \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{5}} = 10^{-9} \text{ г } ^{233}\text{U}.$$

Таким образом, уверенное определение ^{233}U возможно при количествах его не менее 10^{-9} г на 25 мл ЖС.

Поскольку периоды полураспада изотопов ^{233}U и ^{234}U отличаются примерно в полтора раза, то очевидно, что выбранная методика позволит определять содержание ^{234}U в водах при концентрациях последнего от 10^{-7} г/л и выше без специальной обработки пробы воды. При меньших концентрациях ^{234}U необходимо предварительное обогащение исследуемых вод.

Раздельное определение концентрации радионуклидов в воде основано на различной зависимости эффективности детектирования альфа-частиц и гамма-излучения от толщины ЖС. На рис. 4 сопоставлены зависимости эффективности детектирования от толщины слоя ЖС для альфа-частиц ^{233}U и гамма-излучения ^{57}Co при постоянных концентрациях радионуклидов в ЖС.

Как следует из рисунка, для альфа-излучателя зависимость скорости счёта от толщины ЖС линейна и возрастает прямо пропорционально содержанию ^{233}U . Для гамма-излучателя кривая имеет максимум скорости счёта при толщине ЖС 0,4 см. Начиная с толщины ЖС 2 см и выше скорость счёта не меняется. Разница в характере кривых, по-видимому, связана с особенностями взаимодействия альфа- и гамма-излучений с веществом, а также с участием в сцинтилляционном процессе стенок стаканчика, в который наливается ЖС, и с изменением спектрального состава гамма-излучения из-за процесса рассеяния его внутри сцинтиллятора.

В связи с такой разницей в характере кривых для раздельного определения радионуклидов, отличающихся друг от друга по альфа- и

гамма-активностям, пробу последовательно исследуют два раза: один раз при малой толщине ЖС, соответствующей максимуму интенсивности гамма-активности (в нашем случае 0,4 см), а другой раз - при большой толщине (2,5 см).

Если известно число импульсов, приходящихся на единицу концентрации альфа- и гамма-активных изотопов при малой и большой толщинах (соответственно $\frac{J_{\text{эт м}}^{\alpha}}{Q_{\text{эт}}^{\alpha}}$, $\frac{J_{\text{эт м}}^{\gamma}}{Q_{\text{эт}}^{\gamma}}$, $\frac{J_{\text{эт б}}^{\alpha}}{Q_{\text{эт}}^{\alpha}}$ и $\frac{J_{\text{эт б}}^{\gamma}}{Q_{\text{эт}}^{\gamma}}$), то по результатам измерений пробы можно составить систему уравнений:

$$J_{\text{м}} = \frac{J_{\text{эт м}}^{\alpha}}{Q_{\text{эт}}^{\alpha}} Q_{\text{пр}}^{\alpha} + \frac{J_{\text{эт м}}^{\gamma}}{Q_{\text{эт}}^{\gamma}} Q_{\text{пр}}^{\gamma}, \quad (1)$$

$$J_{\text{б}} = \frac{J_{\text{эт б}}^{\alpha}}{Q_{\text{эт}}^{\alpha}} Q_{\text{пр}}^{\alpha} + \frac{J_{\text{эт б}}^{\gamma}}{Q_{\text{эт}}^{\gamma}} Q_{\text{пр}}^{\gamma},$$

где $J_{\text{м}}$ и $J_{\text{б}}$ - скорость счёта от пробы при малой и большой толщинах; $J_{\text{эт м}}^{\alpha}$, $J_{\text{эт м}}^{\gamma}$, $J_{\text{эт б}}^{\alpha}$, $J_{\text{эт б}}^{\gamma}$ - скорости счёта от эталонов альфа- и гамма-активных радиоизотопов при малой и большой толщинах соответственно; $Q_{\text{эт}}^{\alpha}$, $Q_{\text{эт}}^{\gamma}$, $Q_{\text{пр}}^{\alpha}$, $Q_{\text{пр}}^{\gamma}$ - концентрации альфа- и гамма-активного радиоизотопов в эталонах и пробе соответственно.

В отличие от других типов сцинтилляторов ЖС быстро меняют свои свойства с течением времени, и поэтому долгое хранение их не рекомендуется. Сцинтилляционные свойстваготавливаемых ЖС также могут

несколько различаться. Для исключения влияния этих факторов на результаты измерений выразим результаты измерений пробы в относительных единицах, лучше всего в единицах скорости счёта от гамма-активного изотопа, результаты исследования которого (как следует из рис. 4) меньше зависят от объема ЖС. Кроме того, концентрации определяемых радионуклидов будем также выражать в относительных единицах - в единицах концентрации их эталонов. С учётом этого будем иметь

$$\frac{J_M}{J_{\text{эт } M}^{\gamma}} = \frac{J_{\text{эт } M}^{\alpha}}{J_{\text{эт } M}^{\gamma}} \cdot \frac{Q_{\text{пр}}^{\alpha}}{Q_{\text{эт}}^{\alpha}} + \frac{Q_{\text{пр}}^{\gamma}}{Q_{\text{эт}}^{\gamma}},$$

(2)

$$\frac{J_B}{J_{\text{эт } B}^{\gamma}} = \frac{J_{\text{эт } B}^{\alpha}}{J_{\text{эт } B}^{\gamma}} \cdot \frac{Q_{\text{пр}}^{\alpha}}{Q_{\text{эт}}^{\alpha}} + \frac{Q_{\text{пр}}^{\gamma}}{Q_{\text{эт}}^{\gamma}};$$

Обозначим:

$$\frac{J_M}{J_{\text{эт } M}^{\gamma}} = A_M; \quad \frac{J_B}{J_{\text{эт } B}^{\gamma}} = A_B; \quad \frac{Q_{\text{пр}}^{\alpha}}{Q_{\text{эт}}^{\alpha}} = q_{\alpha};$$

$$\frac{Q_{\text{пр}}^{\gamma}}{Q_{\text{эт}}^{\gamma}} = q_{\gamma}; \quad \frac{J_{\text{эт } M}^{\alpha}}{J_{\text{эт } M}^{\gamma}} = k; \quad \frac{J_{\text{эт } B}^{\alpha}}{J_{\text{эт } B}^{\gamma}} = \ell.$$

Тогда (2) будет иметь вид

$$\begin{aligned} A_M &= k \cdot q_\alpha + q_\gamma, \\ A_\sigma &= \ell \cdot q_\alpha + q_\gamma. \end{aligned} \quad (3)$$

Коэффициенты k и ℓ , постоянные для данного сцинтиллятора, определяются по результатам исследования эталонов альфа- и гамма-активных радиоизотопов, приготовленных на основе данного ЖС.

Решение системы (3) дает следующие формулы для расчёта концентрации альфа- и гамма-активных радиоизотопов:

$$q_\alpha = \frac{A_M - A_\sigma}{k - \ell}, \quad (4)$$

$$q_\gamma = \frac{k}{k - \ell} A_\sigma - \frac{\ell}{k - \ell} A_M.$$

Данная методика была опробована на радиоизотопах ^{233}U (альфа-излучатель) и ^{57}Co (гамма-излучатель). Очевидно, что подобная методика может быть применена для определения концентраций ^{234}U и ^{235}U в водах, поскольку первый обладает малой гамма-активностью (около 0,002 гамма-кванта на распад), а второй - имеет достаточно высокую гамма-активность (около 0,9 гамма-кванта на распад). Очевидно, что для при-

менения данной методики к изучению гамма-активных радиоизотопов, имеющих отличную от гамма-квантов ^{57}Co энергию гамма-излучения, предварительно необходимо снять зависимость скорости счёта от толщины слоя ЖС для определения оптимальной толщины сцинтиллятора.

Литература

1. В.О. Вяземский и др. Сцинтилляционный метод в радиометрии. М., Атомиздат, 1961.
2. Л.Я. Жильцова и др. О возможности измерения радона с помощью жидких сцинтилляторов. Препринт ОИЯИ, 12-3762, Дубна, 1969.
3. H. Ihle, M. Karayannis und A. Murrenhoff. Atompraxis, 9, 1968.
4. Я. Вержмировский, И. Бучина. Радиохимическое определение низких концентраций радия в воде. Прага, 1968.
5. Л.Я. Жильцова и др. О водорастворимых жидких сцинтилляторах. ПТЭ, №6, 1967.
6. А.А. Немодрук и др. Фотометрический метод определения урана в природных водах с применением арсеназо-III. Радиохимия, т.8. в.2, 1966.

Рукопись поступила в издательский отдел

3 марта 1971 года.

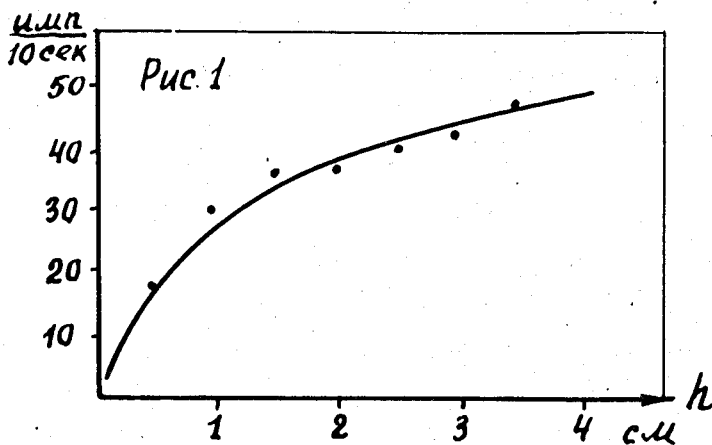


Рис. 1. Зависимость скорости счёта фона от толщины слоя ЖС.

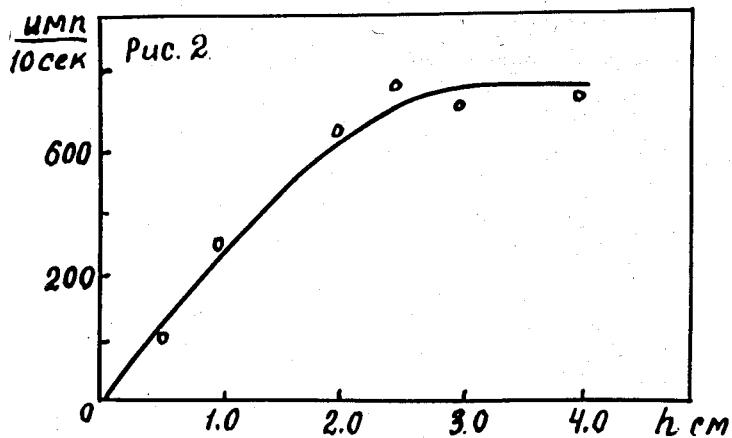


Рис. 2. Зависимость скорости счёта, обусловленной ^{233}U , от толщины слоя ЖС при концентрации урана $4 \cdot 10^{-9}$ г/мл.

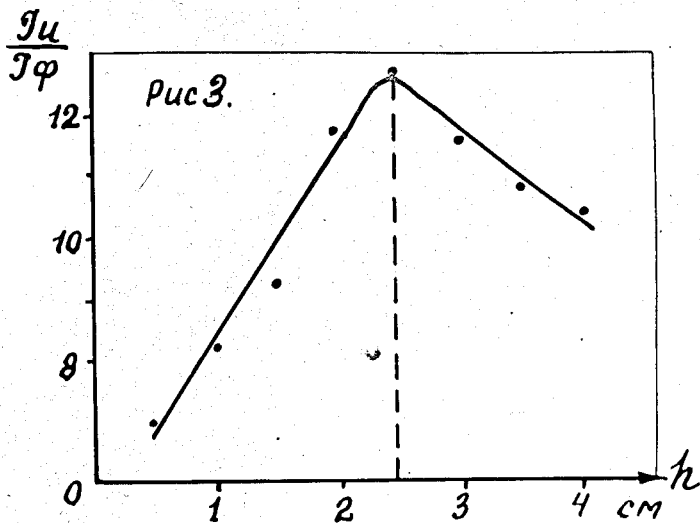


Рис. 3. Зависимость отношения эффекта (^{233}U) к фону от толщины слоя ЖС.

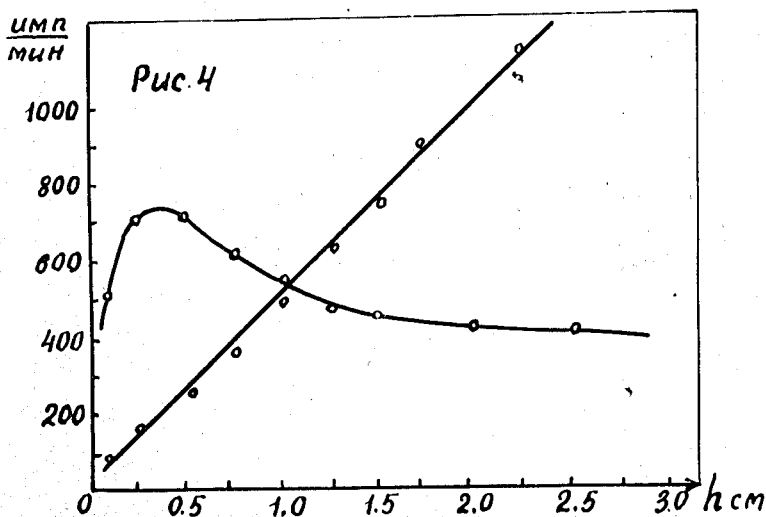


Рис. 4. Зависимость эффективности детектирования от толщины слоя ЖС для альфа-частиц (излучатель ^{233}U) и для гамма-квантов (излучатель ^{57}Co).