

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



С 44Г  
Г-19

18/VI-73

6 - 7040

2274/2-73

Ж.Ганзориг, Л.Дашзэвэг, О.Отгонсүрэн,  
Г.Хуухэнхуу, И.Чадраабал, Д.Чултэм

БЕЗДЕСТРУКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
МИКРОКОЛИЧЕСТВА УРАНА И ТОРИЯ  
В МАТЕРИАЛАХ  
СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

**1973**

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

6 - 7040

Ж.Ганзориг, Л.Дашзэвэг, О.Отгонсурэн,  
Г.Хуухэнхуу, И.Чадраабал, Д.Чултэм

БЕЗДЕСТРУКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
МИКРОКОЛИЧЕСТВА УРАНА И ТОРИЯ  
В МАТЕРИАЛАХ  
СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Направлено в журнал  
"Радиохимия"

УДК 661.7.01:547.58  
Радиоизотопный метод  
анализа

Исследователи-аналитики в своей практике довольно часто встречаются с необходимостью определения содержания урана и тория в материалах, имеющих сложный химический состав. Однако эта задача является весьма нелегкой в методическом отношении. Химическая процедура разложения образца и концентрирования урана и тория зависит от состава матрицы исследуемого образца. Применение масс-спектрометрии сопряжено со сложной обработкой данных на ЭВМ. В случае активационного анализа на тепловых нейтронах с использованием гамма-спектрометрии имеет место сильная интерференция линий продуктов деления  $^{235}\text{U}$  и  $(n, \gamma)$  реакции на ядрах матрицы, что, в свою очередь, требует предварительного химического разделения элементов. Анализ же с регистрацией осколков деления или запаздывающих нейтронов при активации тепловыми нейтронами применим только для урана и кроме того обладает рядом неудобств.

Использование резонансных /эпитепловых/ нейтронов с энергией  $1-10^4$  эв позволяет проводить бездеструктивный анализ на содержание урана и тория вследствие их селективной активации. Для ядер  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  величина резонансного интеграла поглощения нейтронов<sup>1,2/</sup>

$$I = \int_{0.5 \text{ эв}}^{\infty} \sigma_{n\gamma}(E)N(E) dE, \text{ где } N(E) \sim \frac{1}{E},$$

во много раз превышает сечения поглощения тепловых нейтронов ( $\sigma$ ):  $I_U = 280 \text{ барн} \approx 100 \cdot \sigma_U$  и  $I_{Th} = 85 \text{ барн} \approx 12 \cdot \sigma_{Th}$ . При малой концентрации поглощающего элемента и малом размере образца /т.е. при отсутствии самоэкранирования/ наведенная активность будет определяться этими значениями резонансного интеграла /случай бесконечного разбавления/.

Поэтому при наличии достаточно мощного источника резонансных нейтронов становится возможным определение микроколичества урана и тория без химического разложения или механического разрушения образца<sup>/3,4/</sup>.

В настоящей работе описывается методика такого анализа с использованием нейтронного пучка реактора ИБР-30 ОИЯИ. В результате рассеяния на ядрах горючего и конструкционных материалов самого реактора, а также на замедлителе /40 мм  $H_2O$  / спектр нейтронов деления трансформируется в область резонансных энергий и имеет вид<sup>/5/</sup>:  $N(E) = 2,7 \cdot 10^6 E^{-0,9} W \cdot \ell^2$  нейтронов/см сек.эв, где  $W$  - мощность реактора в квт,  $\ell$  - расстояние от поверхности замедлителя в метрах. Облучение образцов производилось при  $W = 25$  квт и на расстоянии  $\ell = 1$  м от реактора через специально встроенный в зал реактора канал. На рис. 1 показаны участок спектра нейтронов от 1 эв до 10 кэв, соответствующий условиям данного эксперимента, и полные сечения взаимодействия нейтронов с ядрами  $^{238}U$  и  $^{232}Th$  в указанном диапазоне энергий. Доля нейтронов с энергией  $< 0,5$  эв составляет величину порядка 10% полного потока<sup>/5/</sup>. Следовательно, для исключения деления урана и для минимизации активации матрицы облучаемые образцы покрывались кадмиевой фольгой толщиной  $\approx 1$  мм.

Проводились модельные опыты с "синтетическими" эталонными образцами, которые были изготовлены путем абсорбирования нитрата урана и тория в силикагеле. Спектры гамма-излучения этих образцов, после их облучения на реакторе, снимались с помощью спектрометра с германий-литиевым детектором. На рис. 2 представлены три таких спектра, соответствующие различным соотношениям урана и тория. На этих спектрах мы видим 8 линий  $^{239}Np$  /62, 106, 118, 210, 228, 278, 316, 334 кэв/ и 11 линий  $^{233}Pa$  /75, 87, 97, 111, 271, 300, 312, 340, 375, 398, 416 кэв<sup>/6/</sup> /, являющихся продуктами реакций  $^{238}U(n, \gamma; \beta^-)$  и  $^{232}Th(n, \gamma; \beta^-)$ .

Эти спектры позволяют нам судить об относительных величинах пиков и о возможных интерференциях линий

при данном разрешении спектрометра и при данных временах облучения и охлаждения образца.

На рис. 3 показана зависимость величины площадей пиков на спектре синтетических образцов урана от количества вещества. Площадь пика определялась формулой

$$S = \sum_{k=i}^f n(k) - \frac{1}{2} [n(i) + n(f)] (f-i+1),$$

где  $n(k)$  - число отсчетов в канале под номером  $k$ ,  $i$  и  $f$  - определяются из условий:

$$\left. \begin{aligned} n(i) - \sqrt{n(i)} &> n(i-1), \\ n(i+1) - \sqrt{n(i+1)} &\leq n(i), \\ n(f) - \sqrt{n(f)} &> n(f+1), \\ n(f-1) - \sqrt{n(f-1)} &\leq n(f). \end{aligned} \right\}$$

Мы видим, что площадь пика, естественно, является хорошей мерой содержания анализируемого элемента и может быть использована для сравнительного анализа по отношению к эталонному образцу. Как чувствительность, так и точность такого анализа будут определяться потоком резонансных нейтронов, продолжительностью облучения и охлаждения образца, временем и геометрией измерения и эффективностью детектора. Эти величины зависят также от относительной интенсивности линии, используемой для анализа. Например, из рис. 3 видим, что пик 106 кэв, в принципе, может дать чувствительность до  $10^{-7}$  г/г и точность 5%, в то время как пики 228 и 278 кэв обеспечивают чувствительность  $10^{-6}$  г/г при той же точности.

Для природных материалов, где  $0,1 < Th/U < 10$ , возможна интерференция линий: 106 кэв  $^{239}Np$  и 97 кэв  $^{233}Pa$  и использование пика 106 кэв для получения высокой чувствительности бездеструктивного анализа на содержание урана требует энергетического разрешения  $\leq 1$  кэв в этом диапазоне. Это связано с тем, что если для качественного анализа достаточно лишь разрешения линий, то для количественного анализа необходимо их полное разделение, т.е. должно быть выполнено условие

$f_1 < i_2$ , где индексы 1 и 2 - номера разрешаемых линий. Хотя такое разрешение уже достижимо, в настоящее время его удастся получить при малом размере детектора. Потеря статистики из-за геометрических размеров ослабляет ожидаемый выигрыш в чувствительности. Использование менее интенсивных, но хорошо изолированных линий 228 и 278 кэВ для анализа урана может дать удовлетворительный результат при разрешении спектрометра в несколько кэВ. При этом для образцов весом 1-10 г может быть достигнута чувствительность анализа  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  г/г при точности 1 - 5%. Такой уровень чувствительности достаточен для определения концентраций урана и тория в случае изучения большинства геологических объектов. Поэтому резонансный активационный анализ с успехом может применяться в различного рода геологических исследованиях, связанных с ураном и торием /например, для определения отношения  $Th/U$  в минералах, для определения их абсолютного возраста и т.д./. А для исследования данным методом содержания урана в биологических объектах, где его концентрация обычно  $\ll 10^{-8}$  г/г, требуется более высокое энергетическое разрешение детекторов и более высокая интенсивность резонансных нейтронов. В настоящее время для этой цели целесообразно использовать метод диэлектрических детекторов  $\alpha$ -тепловые нейтроны, хотя он дает несколько худшую точность /до 15%/ при его высокой чувствительности /до  $10^{-11}$  г/г/. Что касается определения микроколичества тория, активация резонансными нейтронами, по-видимому, является наиболее перспективной.

На рис. 4,5,6 и 7 в качестве примера приведены спектры для четырех природных материалов, имеющих весьма различный состав: фосфорита, угля, кости динозавра /Монголия/ и железомарганцевой конкреции /Тихий океан/. Вес образцов равнялся 10 г. Время облучения составляло 2 дня и время измерения спектра - 1 час. Эти времена выбраны таким образом, чтобы наведенная активность во много раз превосходила естественную радиоактивность и линии естественных радиоэлементов не проявлялись на спектре. Верхние кри-

вые соответствуют времени охлаждения, равному 1 дню, а нижние - 15 дням.

Из сравнения площадей пиков соответствующих линий на спектрах исследуемых и эталонных образцов найдены следующие значения концентрации урана и тория.

	$U, 10^{-6}$ г/г	$Th, 10^{-6}$ г/г
Ураносодержащий уголь	$773 \pm 8$	$3,0 \pm 0,3$
Кость динозавра	$441 \pm 5$	$61,2 \pm 1,0$
Фосфорит	$8,7 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,1$
Железо-марганцевая конкреция	$2,1 \pm 0,1$	$9,4 \pm 0,5$

Так как наиболее интенсивные линии  $^{233}Pa$  /97, 312 и 340 кэВ/ интерферируют с линиями 106, 316 и 334 кэВ  $^{239}Np$  /см. рис. 2/, для подавления последних при определении тория измерение целесообразно проводить приблизительно через 2 недели после облучения, т.е. через 7-8 периодов полураспада  $^{239}Np$  и < 1 периода полураспада  $^{233}Pa$ . При этом отношение интенсивностей интерферирующих линий изменится примерно на 2 порядка. Однако для образцов с высоким содержанием урана и такое время может оказаться недостаточным для снятия интерференции.

Кроме того, на тех же спектрах, которые были сняты через 15 дней после облучения /рис. 4-7, нижние кривые/ мы видим линии изотопов  $^{131}Ba$ ,  $^{160}Tb$  и  $^{169}Yb$ , которым также соответствуют большие значения резонансного интеграла. Например, видно, что древняя кость содержит большое количество бария - химического аналога кальция и стронция. Интенсивные линии  $^{131}Ba$  / $I = 270$  барн,  $T_{1/2} = 12$  дней/ 124, 216 и 373 кэВ интерферируют с линиями 118 и 210 кэВ  $^{239}Np$  и 375 кэВ  $^{233}Pa$ . Линии 87 и 299 кэВ  $^{160}Tb$  / $I = 355$  барн,  $T_{1/2} = 72$  дня/ также могут интерферировать с линиями 87 и 300 кэВ  $^{233}Pa$ . Поэтому для исключения подобного рода интерференционных эффектов при определении содержания ура-

на и тория эти гамма-спектры желательно снимать в более широком диапазоне энергии.

Резонансный активационный анализ, достоинство которого демонстрировалось в данной работе, оказывается весьма эффективным методом для определения многих других элементов /около 30 элементов, находящихся в периодической таблице между Ag и Au, характеризуются большими значениями резонансного интеграла/. Несомненно, что этот метод должен найти свое применение при решении разнообразных аналитических задач в области геологии, биологии, экологии и технологии материалов.

Авторы выражают благодарность академикам И.М.Франку и Г.Н.Флерову за ценные советы.

#### Литература

1. R.L.Macklin, H.S.Pomerance. *Resonance Capture Integrals. Proc. Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, v.5, p.p. 96-101.*
2. M.K.Drake. *A Compilation of Resonance Integrals. Nucleonics, v. 24, No. 8, p. 108 (1966).*
3. E.Steinnes, D.Brune. *Determination of Uranium in Rocks by Instrumental Activation Analysis Using Epithermal Neutrons. Talanta, v. 6, No. 9, p.p. 1326-1329 (1969).*
4. H.G.Meyer. *Non-Destructive Determination of Uranium and Thorium in Geological Materials by Resonance-Neutron Activation Analysis. J. of Radioanal. Chemistry., v. 7, p.p. 67-79 (1971).*
5. В.В.Голиков, Ж.А.Козлов, Л.К.Кулькин, Л.Б.Пикельнер, В.Т.Руденко, Э.И.Шарапов. *ОИЯИ, РЗ- 5736, Дубна, 1971.*
6. F.Adams, R.Dams. *A Compilation of Precisely Determined Gamma-Transition Energies of Radionuclides Produced by Reactor Irradiation. J. of Radioanal. Chem., v. 3, p.p. 99-125 (1969).*
7. Е.М.Лобанов, И.А.Миранский, В.Ф.Позычанюк, Д.Г.Сайфутдинова, А.А.Хайдаров. *Труды Первого всесоюзного координационного совещания по активационному анализу, Ташкент, 1964.*
8. E.Steinnes. *Epithermal Activation Analysis of Geological Material. In "Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry", Universitetsforlaget, 1971, Oslo-Bergen-Tromso.*

Рукопись поступила в издательский отдел  
29 марта 1973 года.

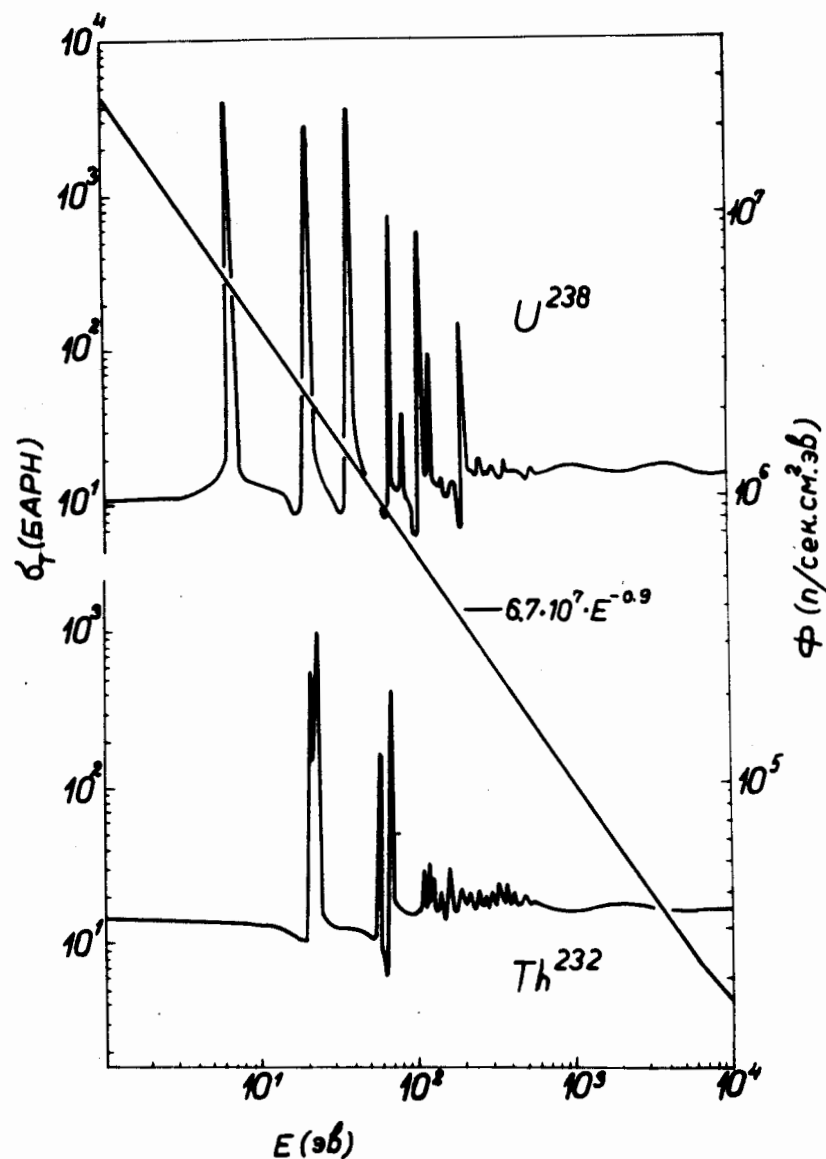


Рис. 1. Спектр нейтронов ИБР-30 и полные сечения их взаимодействия с ядрами  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$ .

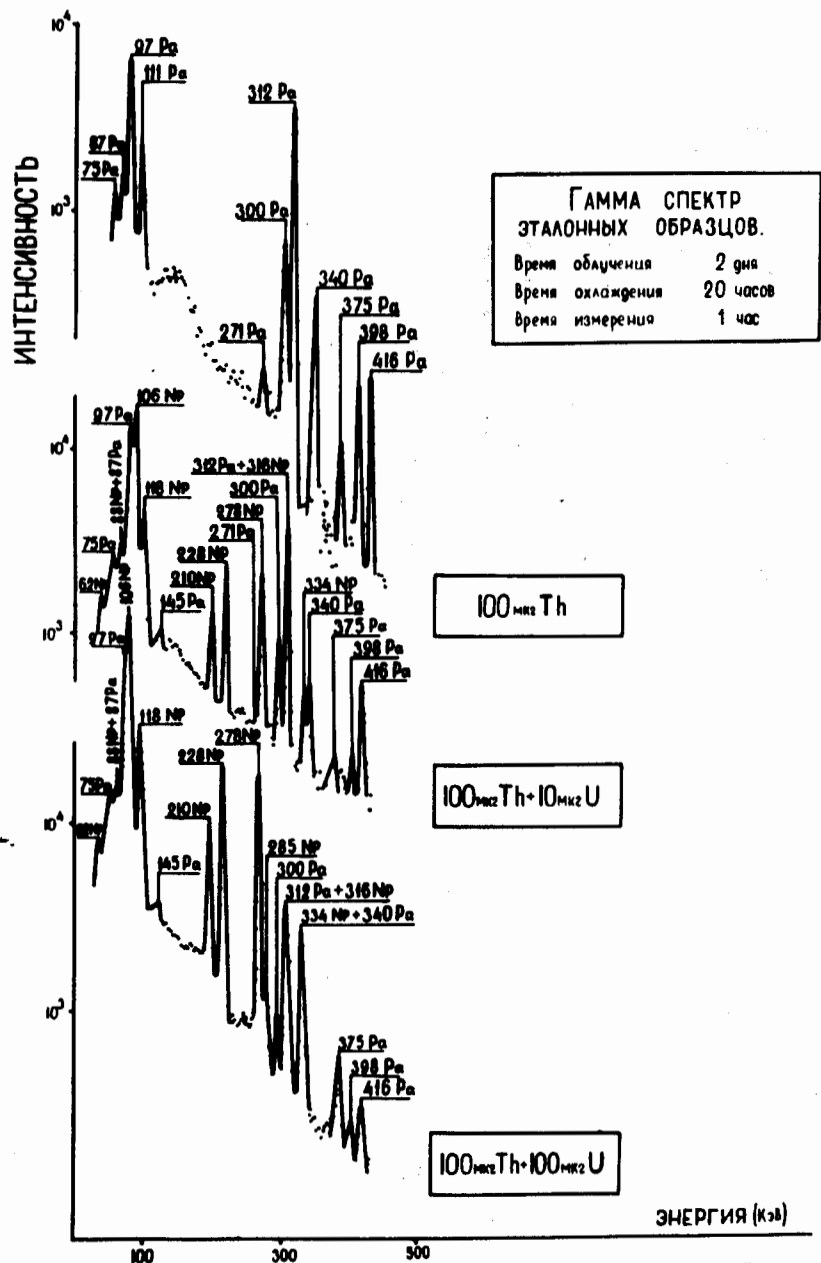


Рис. 2. Спектр гамма-лучей от эталонных образцов урана и тория, облученных резонансными нейтронами.

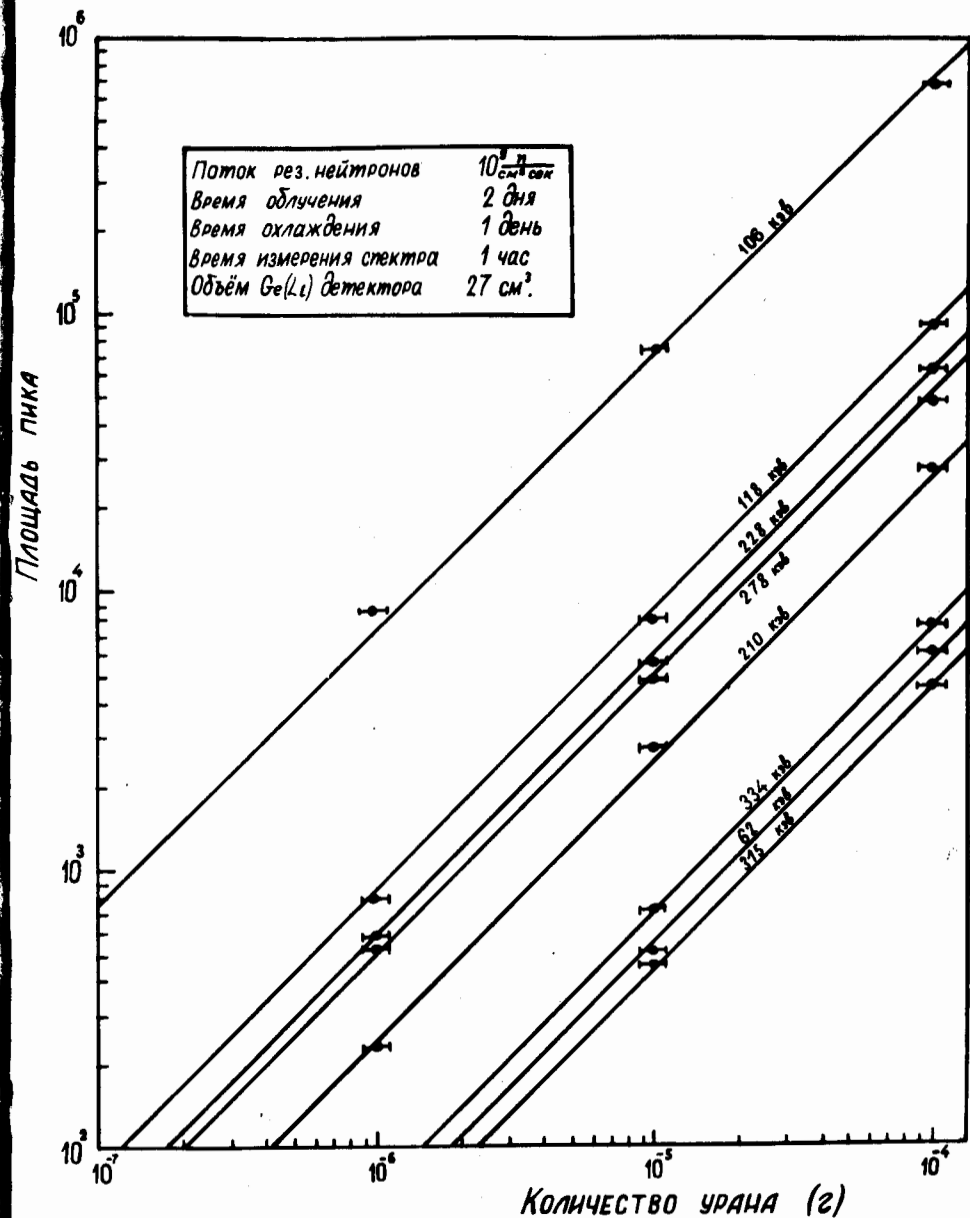


Рис. 3. Зависимость площади пиков в спектре от количества вещества в эталонных образцах урана.

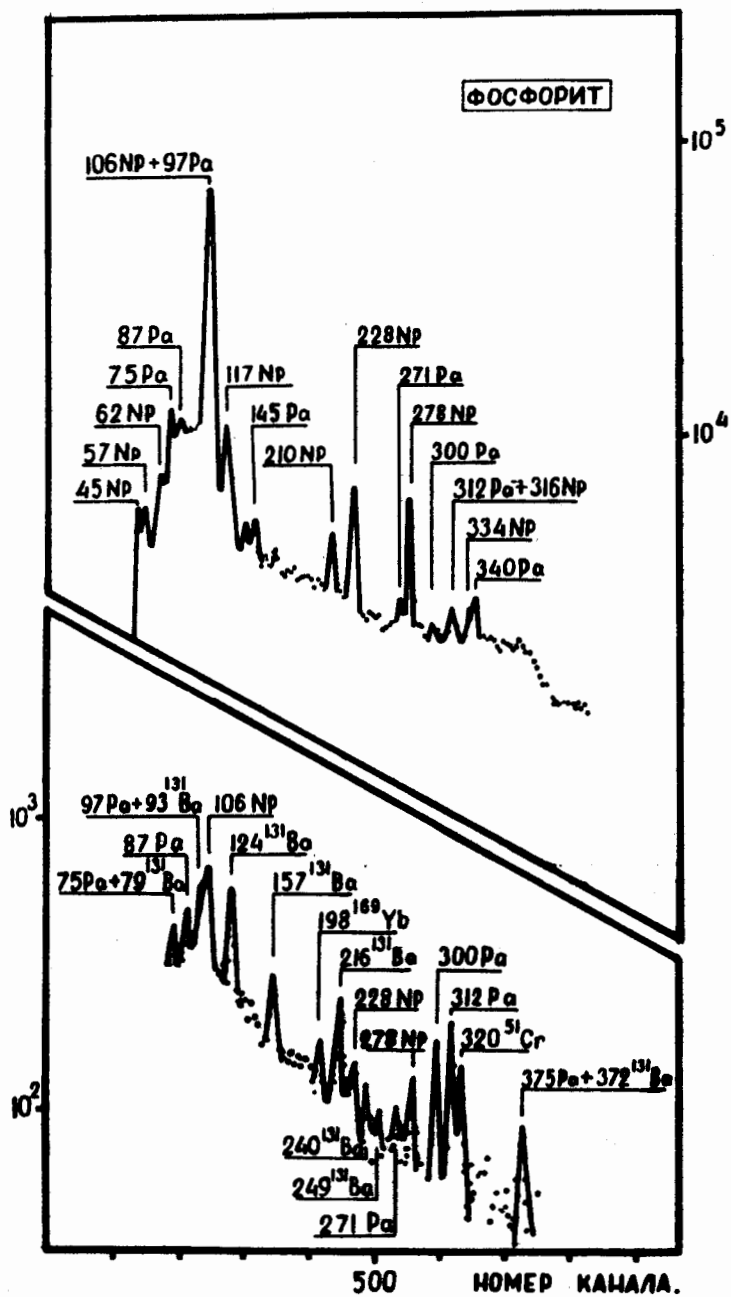


Рис. 4. Гамма-спектры от облученного фосфорита. Время охлаждения 1 день - верхний спектр, 15 дней - нижний спектр.

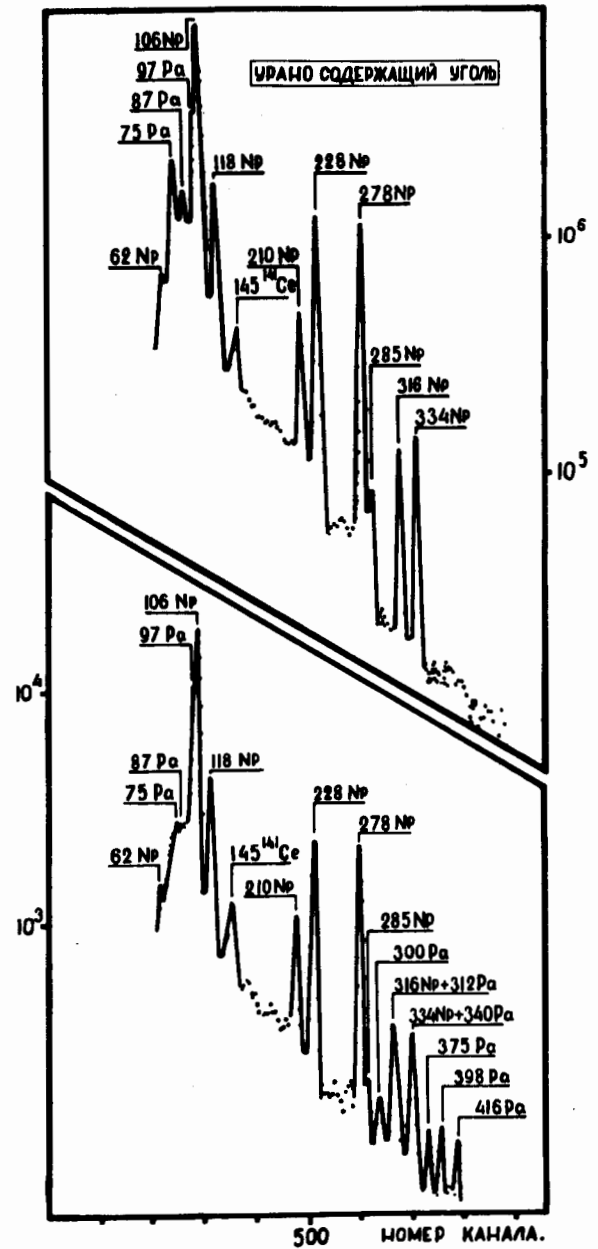


Рис. 5. Гамма-спектры от облученного ураносодержащего угля. Время охлаждения 1 день - верхний спектр, 15 дней - нижний спектр.



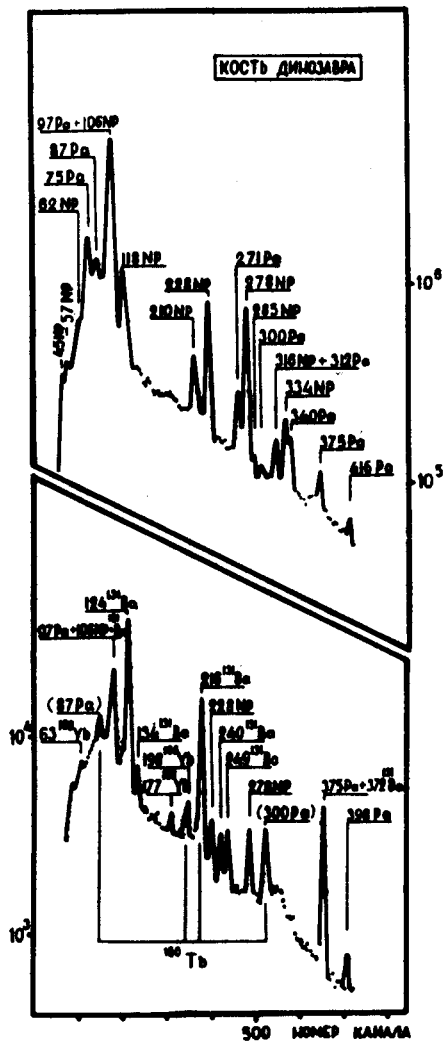


Рис. 6. Гамма-спектры от облученной кости динозавра. Время охлаждения 1 день - верхний спектр, 15 дней - нижний спектр.

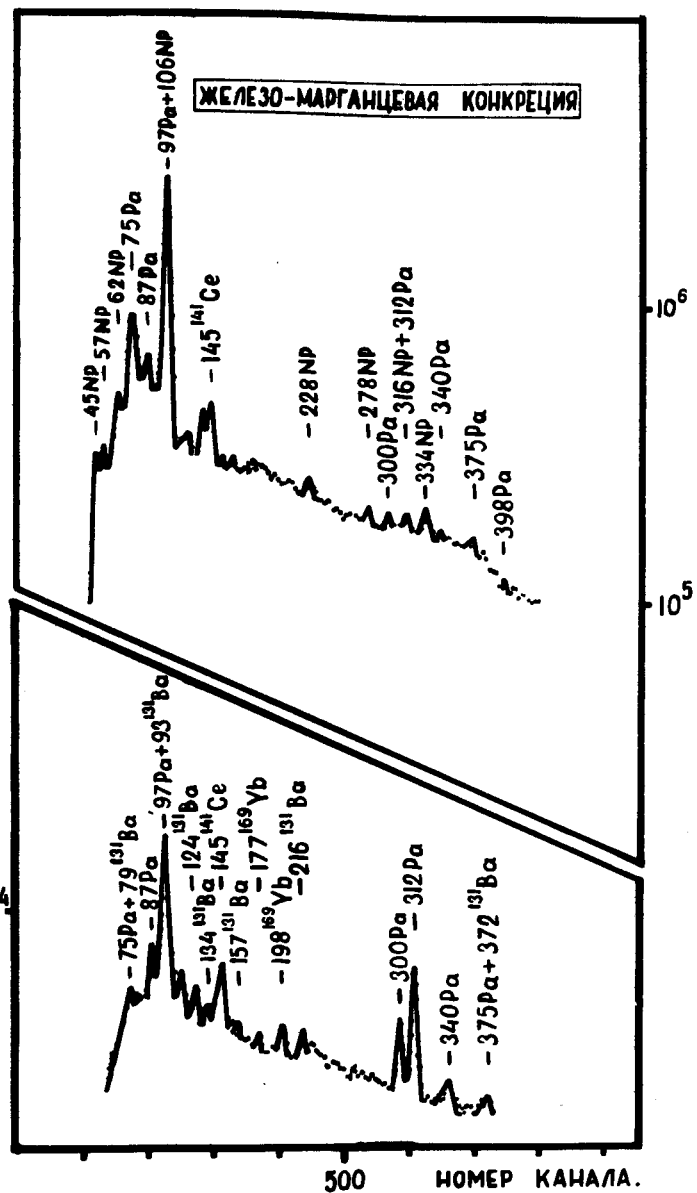


Рис. 7. Гамма-спектры от облученной железомарганцевой конкреции. Время охлаждения 1 день - верхний спектр, 15 дней - нижний спектр.