

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

3592/82

2/VIII-82
P12-82-226

Ким Сон Чун, Ю.Т.Чубурков, И.И.Звара

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ
НА СОДЕРЖАНИЕ УРАНА
С ПОМОЩЬЮ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ТРЕКОВ
В ЛАВСАНОВЫХ ДЕТЕКТОРАХ

Направлено в журнал "Радиохимия"

1982

Среди различных методов определения урана в природных и искусственных материалах особое место занимает нейтронно-активационный анализ с использованием трековых твердотельных детекторов¹⁻³ осколков деления. Метод обладает высокой чувствительностью и пространственным разрешением. Треки после химического травления детекторов имеют размер в несколько мкм, поэтому подсчет их числа, особенно при больших площадях детекторов, является трудоемкой и длительной операцией.

В литературе описаны⁴⁻⁷ методы "электрохимического" травления полимерных детекторов осколков деления, когда химическое травление проводится при наложении на травимую пленку переменного электрического поля напряженностью в несколько кВ/см. Такое травление дает треки размером в сотни мкм, что позволяет подсчитывать их число на детекторах большой площади с помощью, например, проектора или бинокулярной лупы. Отсюда появляется возможность повысить чувствительность анализа или использовать менее интенсивные источники нейтронов.

При анализе большого числа образцов на содержание урана важно добиться максимального удобства проведения процесса травления детектора и сокращения времени анализа. По нашему мнению, удобно проводить травление детектора раствором лишь с "рабочей" стороны и при этом "нерабочую" сторону детектора прижимать к горизонтальному электроду—подобно тому, как выполняется электролитическое и электрофоретическое изготовление циклотронных мишеней и радиоактивных препаратов⁸.

Чтобы непроводящий материал детектора имел по всей поверхности более надежный контакт с электродом, мы сначала помещали между ними кусок ткани, смоченный водным раствором хлористого натрия. Однако воспроизводимых результатов в этом случае получить не удалось. Эффективность травления треков неконтролируемо менялась по площади детектора /см. рис.1/, что недопустимо при количественном определении урана.

В настоящей работе мы задались целью несколько усовершенствовать методику электрохимического травления треков осколков деления, чтобы увеличить надежность анализа. Кроме того, мы попытались выяснить возможности сокращения продолжительности травления.

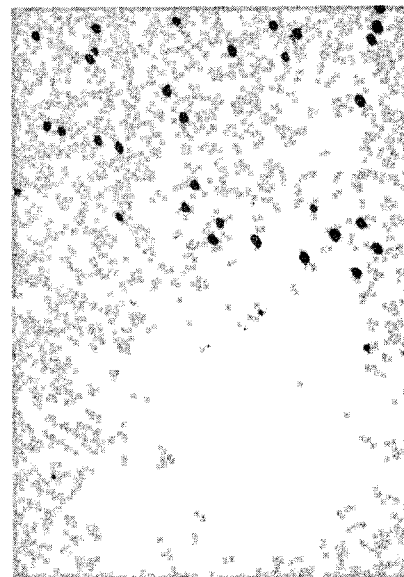


Рис.1. Распределение треков на лавсановом детекторе при использовании ткани, смоченной водным раствором NaCl.

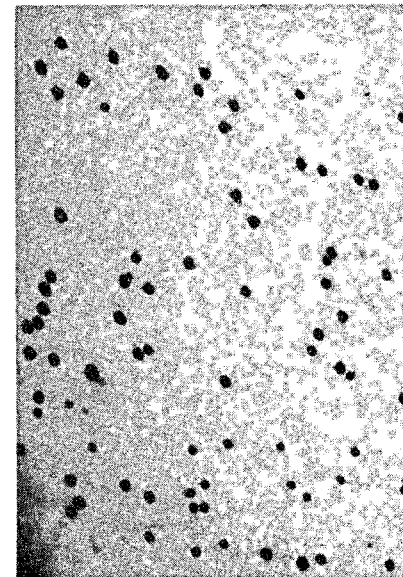


Рис.2. Распределение треков на лавсановом детекторе при использовании смеси глицерина, КJ и мыла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В опытах использовали электролизер с горизонтальным электродом, описанный в работе⁸, который представляет собой полый тефлоновый цилиндр, прижимаемый к массивной медной подставке — электроду. На этот электрод помещалась пленка-детектор. В цилиндр заливался травитель /раствор NaOH /, и в раствор погружался второй электрод в виде горизонтально расположенного медного "пятячка". Площадь травления пленки в опытах была равна 15 см² или 150 см² в зависимости от размера электролизера. Применяли генератор синусоидального напряжения с плавной регулировкой амплитуды. Электролизер погружали в ультратермостат с точностью регулировки температуры $\pm 0,05$ К. В качестве детекторов брали лавсан толщиной 175 мкм. Для получения заданного числа осколков деления использовали тонкий препарат²⁴⁴Cm. Лавсан при облучении осколками находился от источника на расстоянии ~ 5 мм.

Диаметр протравленных треков у зависит от многих факторов. Основными из них являются, по-видимому, температура (Т,К), время травления /t, мин/, напряженность электрического поля

$E=V/d$, В/см, где V - амплитуда напряженности и d - толщина детектора/ и частота переменного тока ν , кГц/. Зависимость величины диаметра треков (y) от этих факторов изучалась в работах [4-7].

Однако общей закономерности, позволяющей определить величины всех параметров при необходимом изменении величин t и U , не было получено.

Работа велась в двух направлениях:

а/ Достижение постоянства эффективности травления по всей площади детектора

Мы отказались от ткани, смоченной водным раствором хлористого натрия. По-видимому, в процессе опыта в этом растворе создается давление, достаточное для деформации лавсана, и величина E не остается постоянной по всей его площади из-за локального нарушения контакта поверхности детектора с электродом. Это в итоге является причиной невоспроизводимости числа "проявленных" треков.

Для создания контакта был опробован ряд других веществ /сплав Вуда, глицерин и др./. В результате нами выбрана следующая смесь: 0,88 глицерина, 0,11 иодистого калия и 0,01 мыла /весовых частей/. В контрольных опытах разброс числа зарегистрированных треков не превышал статистической ошибки <10%/. На рис.2 приведена фотография детектора, травленного таким способом. Видно, что удалось достичь равномерного проявления треков по всей площади детектора.

б/ Подбор режима травления треков

Необходимо было изменить условия травления так, чтобы получить требуемый размер треков за минимальное время опыта. Предпринята попытка эту задачу решить с помощью известного [9] статистического метода планирования экспериментов.

В качестве независимых переменных были выбраны следующие факторы:

- X_1 - температура травления, К;
- X_2 - концентрация травителя, моль/л;
- X_3 - время травления, мин;
- X_4 - напряженность электрического поля, кВ/см;
- X_5 - частота, кГц.

В первой серии опытов параметром оптимизации служили средние диаметры треков после травления.

Постановка экспериментов началась в случайно выбранной области факторного пространства для того, чтобы найти направление движения к области, соответствующей оптимальным условиям

травления. Для установления направления крутого восхождения перешли от натуральных переменных X_i к кодированным X_i , выбирая интервал варьирования h так, чтобы получить линейную аппроксимирующую функцию, симметричную относительно независимых переменных. Предполагалось, что всеми взаимодействиями, исключая парные взаимодействия X_1X_2 и X_2X_3 , можно пренебречь.

Условия эксперимента и матрица планирования приведены в табл.1 и 2. Значения \bar{y}_u в табл.2 представляют среднее из

Таблица 1

Условия первой серии экспериментов

Факторы	X_1 (К)	X_2 (МОЛЬ/Л)	X_3 (МИН)	X_4 (кВ/см)	X_5 (кГц)	Уров- НИ
Основной уровень	353	5	65	9,7	5	0
Интервал варьирования (h)	5	1	5	1,0	2	
Верхний уровень	358	6	70	10,7	7	+
Нижний уровень	348	4	60	8,7	3	-

Таблица 2

Матрица планирования и результаты первой серии экспериментов

№	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_1X_2	X_2X_3	y_1 (мкм)	y_2 (мкм)	\bar{y}_u (мкм)	y (мкм)
1.	+	-	-	-	-	+	+	+	78,4	91,0	84,7	86,0
2.	+	+	+	-	-	-	+	-	158,5	154,7	156,6	155,4
3.	+	-	+	-	+	+	-	-	143,5	146,3	144,9	143,6
4.	+	+	-	-	+	-	-	+	117,6	113,8	115,7	116,6
5.	+	-	+	+	-	-	-	+	105,4	108,9	107,2	108,4
6.	+	+	-	+	-	+	-	-	176,1	181,3	178,7	177,4
7.	+	-	+	+	+	-	+	-	118,3	102,9	110,6	109,3
8.	+	+	+	+	+	+	+	+	276,5	269,8	273,2	274,6

$$\bar{y}_u = \frac{y_1 + y_2}{2}$$

двух параллельных травлений, причем y_1 и y_2 определялись как средние значения 15 измерений треков. Все эксперименты рандомизировались во времени при помощи таблиц случайных чисел¹⁰. Результаты первой серии экспериментов представлены в табл.2.

Для проверки однородности дисперсии экспериментальных величин были найдены отношения (G) максимальной случайной ошибки и суммы квадратов случайных отклонений: $G_{\text{выч.}} = 0,46$ и $G_{\text{табл.}}/8; 1; 0,05/ = 0,68^{10}$, то есть

$$G_{\text{выч.}} < G_{\text{табл.}}$$

Следовательно, эксперименты проведены правильно.

На основании экспериментальных результатов мы получили следующие величины коэффициентов регрессии:

$$b_0 = 146,4; b_1 = 34,6; b_2 = 24,1; b_3 = 21,0; b_4 = 14,6;$$

$$b_5 = 24,0; b_{12} = 9,9; b_{23} = -1,25 \text{ и оценки для ошибок:}$$

$$S_{\{\bar{y}\}} = 5,69; S_{\{b_i\}} = S_{\{b_{ij}\}} = 2,0.$$

Так как коэффициент регрессии для эффекта взаимодействия $X_2 X_3$ меньше ошибки, то соответствующий член можно не учитывать и искомое уравнение регрессии будет иметь вид:

$$y = 146,4 + 34,6 X_1 + 24,1 X_2 + 21,0 X_3 + 14,6 X_4 + 24,0 X_5 + 9,9 X_1 X_2. \quad /1/$$

Уравнение /1/ должно адекватно описывать результаты экспериментов; для проверки гипотезы адекватности сравнивались значения вычисленных и табличных F-отношений. $F_{\text{выч.}} = 1,23$, а $F_{\text{табл.}}/2; 8; 0,05/^{10}$ равно 4,46, то есть $F_{\text{табл.}} > F_{\text{выч.}}$, что является достаточным подтверждением гипотезы адекватности. Действительно, результаты, представленные в табл.2, показывают, что величины y , вычисленные по уравнению регрессии /1/, хорошо согласуются с величинами \bar{y}_u , измеренными в опытах.

Мы получили хорошие треки по качеству и диаметру в опыте №8 из первой серии экспериментов /см. табл.2/. Осталось уменьшить время травления при сохранении величины диаметра и качества треков.

В уравнении регрессии эффект взаимодействия $X_1 X_2$ существенно превышает по величине ошибку его определения, но не превосходит коэффициентов регрессии при линейных членах. Следовательно, мы можем представить, что вклад, вносимый нелинейным эффектом $X_1 X_2$, значительно меньше вклада, вносимого линейными членами. Учитывая это, мы рассчитали направление крутого восхождения /хода движения параметров по градиенту для линейного приближения/, пренебрегая членом второго порядка

Таблица 3

Расчет крутого восхождения параметров после первой серии экспериментов

№ опытов	X_1 (К)	X_2 ($\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$)	X_3 (МИН.)	X_4 (КВ/СМ)	X_5 (КГЦ)	\bar{y}_u (ММ)
9	359	6,14		10,79	7,28	
10	360	6,28	25	10,87	7,56	114
	"	"	30	"	"	161
11	361	6,32		10,96	7,64	
12	362	6,48		11,04	8,12	
13	363	6,62	25	11,13	8,40	168
	"	"	30	"	"	217
14	364	6,76		11,22	8,64	
15	365	6,90	25	11,30	8,96	175
16	366	7,04	25	11,41	9,24	178
17	367	7,18	25	11,47	9,52	193

/см.табл.3/. Мы выбрали экспериментальные точки крутого восхождения, приняв условия опыта №8, исключая фактор X_3 . В следующих опытах продолжительность травления /25-30 мин/ фиксировалась в процессе движения крутого восхождения. Вначале были вычислены значения X_1 , X_2 , X_4 и X_5 исходя из условий опыта №8 /см. табл.2/. Далее в работе использовались условия опытов №10,13, 15,16,17 /см. табл.3/ и получены соответствующие значения для параметра \bar{y}_u .

Поскольку все коэффициенты b_i положительны, очевидно, чем больше их значения, тем больше диаметры треков. Как показал опыт, при непрерывном движении в этом направлении прирост величины диаметра трека постепенно уменьшается. Кроме того, в опытах 14-17 из-за того, что часто наступает "пробой" лавсана, нельзя было проводить травление при $X_3 > 25$ мин. Оптимальный режим травления получен в опыте №13.

Условия опыта №13 были нами использованы для травления лавсановых детекторов при нейтронно-активационном анализе ряда образцов на содержание урана. С этой целью анализируемые образцы и образец с известным содержанием урана /"эталон" - см. табл.4/ наносились на подложки из нержавеющей стали толстым

№ образца	t _{обл.} (час)	Площадь детектора		Концентрация U (нае опред.) (г/г) x 10 ⁶	Концентрация U (г/г) x 10 ⁶ *
		150см ²	тр/см ²		
Эталон	3	22,3	-	5,3	5,3 ± 0,05
1	3	8,9	-	2,1 ± 0,2	1,9 ± 0,1
2	3	0,8	-	0,19 ± 0,05	0,17 ± 0,01
3	3	19,2	-	4,6 ± 0,2	5,0 ± 0,2
Эталон	10	66,3	-	5,3	5,3 ± 0,05
2	10	2,1	-	0,17 ± 0,03	0,17 ± 0,01
4	10	22,4	-	1,8 ± 0,1	-
5	10	-	0,33	0,026 ± 0,004	0,030 ± 0,015 **

* Выполнено по методу, описанному в работе /11,12/.

** Выполнено по методу, описанному в работе /13/.

слоем ≥ 10 мг/см²/, на который накладывался лавсановый детектор. Затем стопка из эталонов и образцов облучалась нейтронами на микротроне ЛЯР /электроны - 20 МэВ, ток - 25 мкА/. Параллельно отдельные порции этих образцов анализировались на содержание урана другими методами /11,12,13/. Результаты измерений представлены в табл.4. Из приведенных данных видно, что предложенный метод анализа работает вполне удовлетворительно. При 10-часовом облучении на микротроне чувствительность анализа равна при площади лавсановых детекторов 15 см² около 10⁻⁷ г/г. При использовании электролизера с площадью ~150 см² была достигнута чувствительность 10⁻⁸ г/г.

ВЫВОДЫ

1. Усовершенствована методика электрохимического травления треков осколков в лавсане с целью использования для анализа содержания урана в образцах.
2. С помощью статистического метода планирования эксперимента получено уравнение, описывающее зависимость величины диаметра треков осколков деления от параметров процесса травления.
3. С помощью электрохимического травления выполнены нейтронно-активационные анализы ряда образцов на содержание урана с чувствительностью 10⁻⁷ г/г - 10⁻⁸ г/г.

В заключение считаем своим приятным долгом поблагодарить за консультацию В.П.Перельгина, С.П.Третьякову, О.Д.Маслова, Б.А.Гвоздева и за помощь в работе Л.К.Альперт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров Г.Н., Берзина И.Г. Радиография минералов горных пород и руд. Атомиздат, М., 1979, с.163,164.
2. Капусцик А. и др. ПТЭ, 1968, №1, с.43.
3. Абдуллаев Х. и др. ПТЭ, 1968, №2, с.73-75.
4. Hassib G.M., Tuyn J.W., Dutrannois J. Nucl.Instr. and Meth., 1977, 147, p.163-167.
5. Somogyi G. Rad.Eff., 1977, 34, p.51-56.
6. Hassib G., Piech E. Nucl.Instr. and Meth., 1978, 154, p.357-381.
7. Третьякова С.П., Джолос Л.В. ОИЯИ, 13-80-870, Дубна, 1980.
8. Короткин Ю.С. ОИЯИ, Р6-7400, Дубна, 1973.
9. Налимов В.Б., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. "Наука", М., 1965, с.30-76.

10. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. Вычислительный центр АН СССР, М., 1968, с.270,305, 428-432.
11. Эрнандес А., Кулькина Л.П. ОИЯИ, 18-80-846, Дубна, 1980.
12. Маслов О.Д. и др. ОИЯИ, 18-12210, Дубна, 1979.
13. Адамек А., Попеко А.Г., Чубурков Ю.Т. ОИЯИ, P12-80-379, Дубна, 1980.

Ким Сон Чун, Чубурков Ю.Т., Звара И.И. P12-82-226
 Нейтронно-активационный анализ на содержание урана
 с помощью электрохимического травления треков
 в лавсановых детекторах

Разработан метод нейтронно-активационного анализа на содержание урана в образцах с помощью электрохимического травления лавсановых трековых детекторов. При этом использован статистический метод планирования экспериментов и получено уравнение регрессии для диаметра трека.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Kim Son Chun, Chuburkov Yu.T., Zvara I.I. P12-82-226
 Neutron-Activation Uranium Analysis by Means
 of Electrochemical Etching of Tracks in Lawsan Detectors

A method of neutron-activation analysis for uranium content in samples by means of electrochemical etching of lawsan track detectors is developed. By means of statistical method for planning experiments, equation of regression for track diameter has been obtained.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1982

Перевод О.С.Виноградовой.