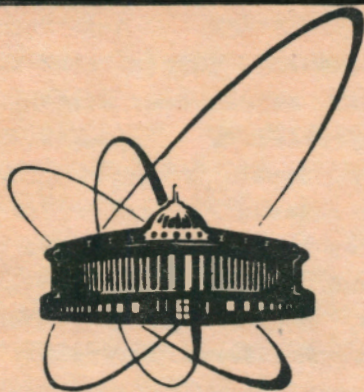


92-397



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P6-92-397

Б.Вонс, А.Ф.Новгородов, А.Ковалик,
К.А.Беликов, Н.А.Лебедев, Я.Микульски

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ
РАДИОАКТИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
МАЛОЙ ПЛОЩАДИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА
ЛЭНГМЮРА — БЛОДЖЕТТ

1992

1. Введение

При решении многих проблем современной физики, таких, как, например, определение массы нейтрино, незаменимым источником информации могут служить результаты прецизионной спектрометрии [1] альфа-, бета-, X- лучей, конверсионных и оже-электронов. При этом самопоглощение и рассеяние в материале источника является одним из главных препятствий при измерении их энергий и интенсивностей.

Для получения более точных результатов в области прецизионной спектрометрии низкоэнергетических электронов ($E < 10$ кэВ) с использованием радиоактивных источников в настоящее время требуется:

1) спектрометр электронов с абсолютным приборным разрешением в несколько эВ и даже меньше;

2) небольшие по площади интенсивные источники радиоактивного излучения толщиной несколько ангстрем (в идеале - атомный или молекулярный монослой) известного химического состава и стабильные во времени;

3) надежный метод обработки дискретных электронных спектров с неизвестной формой спектральной линии. Вышеуказанные требования приведены в порядке убывания их важности.

Даже при наличии прибора с высоким разрешением [2] и надёжного метода обработки спектров пределы точности и достоверности получаемых экспериментальных данных определяет качество источника, и в первую очередь, его толщина. В случае "толстого" источника, возникает деформация линий спектра вследствие неупругого рассеяния электронов в самом источнике, что может не только существенно затруднить обработку спектра, но даже сделать её невозможной при исследовании близлежащих линий разной интенсивности.

В последнее время наибольшее распространение получили два метода приготовления источников радиоактивного излучения: испарением в вакууме и масс-сепарацией с замедлением ионов перед их внедрением в подложку до энергий менее 100 эВ. Последний метод требует высоких затрат и менее эффективен, чем первый.

В ОИЯИ была разработана методика [3] приготовления источников испарением в вакууме предварительно выделенного с помощью электролиза препарата. Полученные этим методом источники позволили решить ряд тонких задач [4,5] спектроскопии конверсионных и оже-электронов в области энергий 4-7 кэВ. Эта методика успешно применялась в течение нескольких последних лет. Однако ряд её недостатков, среди которых низкий выход (на подложку наносится не больше 15-25% препарата), требует использования нового метода, свободного от перечисленных недостатков. Большие надежды возлагаются на приготовление мономолекулярных источников методом Лэнгмюра-Блоджетт [6,7].

Главная идея метода заключается в том, что происходит химическая сорбция с образованием мыла исследуемого радионуклида из водного раствора, содержащего этот нуклид, на мономолекулярную плёнку органической кислоты с последующим переносом её с поверхности раствора на твёрдую подложку. Несмотря на то, что принцип известен уже много лет [1,8-10], применение его ограничено. Это вызвано, вероятно, тем, что ранние попытки осуществлялись с использованием стандартной аппаратуры, в которой площадь ванны достигала нескольких квадратных дециметров. В прецизионной же спектрометрии требуются в основном источники радиоактивного излучения, близкие к "точечным" (обычно размером в несколько квадратных миллиметров). Кроме того, уменьшение площади источника диктуется относительно малыми количествами исходного радиоактивного препарата. Поэтому нами была сделана попытка модифицировать метод Лэнгмюра-Блоджетт с целью увеличения химического выхода и уменьшения размеров источника.

2. Мономолекулярные радиоактивные источники

Приготовление мономолекулярных радиоактивных источников (ММРИ) возможно благодаря свойству поверхностно-активных веществ (таких, как жирные кислоты, кетоны, спирты) располагаться на границе фаз вода-воздух, образуя

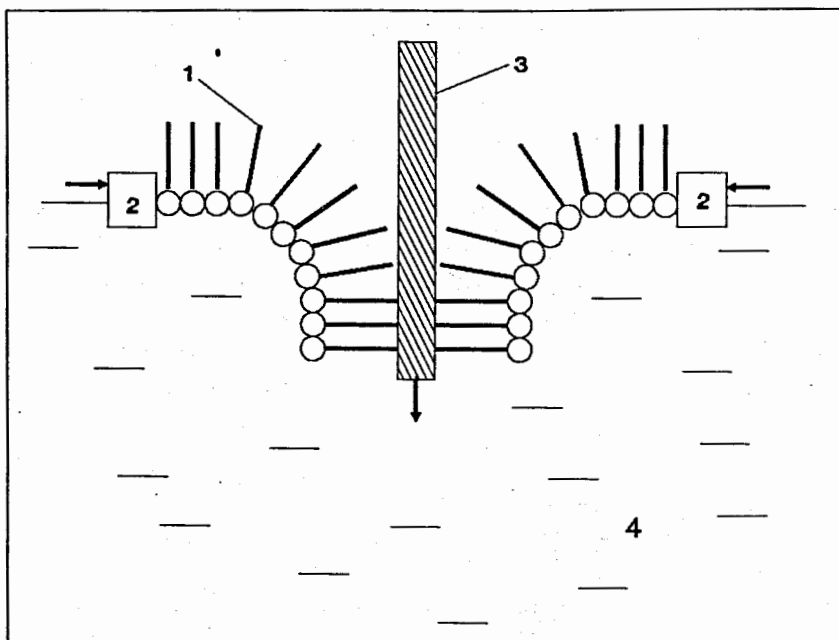


Рисунок 1. Схематическое представление процесса переноса ММС на гидрофобную подложку:

1 - ММС; 2 - барьер; 3 - подложка; 4 - водный раствор.

мономолекулярный слой (ММС). Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) ММС имеют при этом определённую ориентацию: гидрофильная часть обращается к воде, а гидрофобная - к воздуху. Для создания стабильного ММС на поверхность воды наносится капля раствора жирной кислоты, имеющей в углеводородной цепочке не менее 14 атомов углерода, в легколетучем и не растворимом в воде растворителе (таком, как бензол, хлороформ или *n*-гексан). Постепенно уменьшая площадь, приходящуюся на одну молекулу - σ , с помощью движущегося барьера можно привести ММС в так называемое жидкокристаллическое состояние, которое является оптимальным для качественного переноса ММС на твёрдую подложку. Схематически процесс переноса показан на рисунке 1. Очень важно во время переноса поддерживать постоянное поверхностное давление. При приготовлении ММРИ этого удастся

достичь, используя вместо движущегося барьера "поршневое масло". Например, олеиновая кислота обеспечивает давление около 30 дин/см, что отвечает значению σ примерно 20 \AA^2 на молекулу [11] и почти не зависит от длины углеводородной цепочки. Количество кислоты, используемой для образования однородного ММС до момента снятия плёнки, должно отвечать условию $\sigma \geq \sigma_n$, где σ_n - предельная минимальная площадь, приходящаяся на одну молекулу ММС в жидкокристаллическом состоянии.

ММРИ готовится обычно методом сорбции катионов. Но для неметаллических элементов возможен путь образования ММС из ПАВ, в молекулы которых были заранее включены радионуклиды [11-13]. Для источников, приготовленных сорбционным методом, минимальную концентрацию радионуклида, необходимую для насыщения 1 см^2 ММС, можно рассчитать следующим способом [14]:

$$C_s = \frac{10^3 \cdot F}{\sigma_n \cdot N_A \cdot V} \quad (\text{моль/л}), \quad (1)$$

где: F - сорбционная поверхность, см^2 ; V - объём раствора, см^3 ; N_A - число Авогадро, моль^{-1} .

C_s зависит от экспериментальных условий для данного F/V и σ_n значений. Например, в работе [10] для CrCl_3 $C_s = 10^{-6}$ моль/л. В работе [9] для HgCl_2 $C_s = 1,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

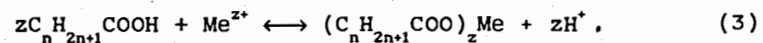
Для любых значений концентрации, pH раствора и времени сорбции поверхностную активность ММРИ можно представить в следующем виде [10]:

$$A = \frac{\alpha \cdot \lambda \cdot n}{\sigma_n \cdot N} \quad (\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}), \quad (2)$$

где: α - степень сорбции или отношение числа грамм-эквивалентов сорбированных катионов к числу грамм-эквивалентов стеариновой кислоты на единицу поверхности; σ_n - площадь, приходящаяся на одну молекулу стеариновой кислоты; λ - постоянная распада; n/N - доля радиоактивных катионов среди всех, участвующих в сорбции.

α - характеризует взаимодействие между ММС и катионами, в пределе достигая единицы. Она зависит в первую

очередь от заряда сорбированного катиона (z) и константы равновесия реакции образования мыла:



Например, при концентрации, обеспечивающей насыщение и $pH = 7$, для $HgCl_2$ $\alpha = 0,25$ [9]. В свою очередь, в работе [10] для $CrCl_3$ при $pH = 4,6$ значение α выше 0,45. Скорость адсорбции и время достижения равновесия реакции (3) должны зависеть только от скорости диффузии и грубо определяются соотношением F/V .

Учитывая поставленную задачу - количественный перенос радиоактивного препарата на поверхность ММС относительно малой площади, мы модифицировали данный метод. Суть предложенного способа состоит в проведении сорбции радиоактивных катионов слоем ММС жирной кислоты, заранее нанесённым на твёрдую подложку. При этом объём раствора, содержащего радиоактивный препарат, составляет 1 - 3 капли (30 - 100 мкл), а диаметр радиоактивного источника, полученного таким способом, равен 4 - 6 мм.

3. Экспериментальная методика приготовления источника

3.1. Создание монослоя

Схема установки (ванны и механизма для автоматической подачи подложки) представлена на рисунке 2. Тщательно очищенная и промытая бидистиллятом ванна (1) наполнялась раствором HCl (2) с $pH=3$ [15]. Ванна устанавливалась на резиновые амортизаторы (3). В раствор погружались колодцы (4) из тефлона, а на поверхность опускалась петля из шелковой нити (8), пропитанная парафином, так чтобы колодцы находились внутри петли. На рабочую поверхность внутри петли площадью $S=40 \text{ см}^2$ наносилась одна капля 0,1% раствора стеариновой кислоты в гексане (20 мкл). Концентрация кислоты была рассчитана исходя из числа молекул в монослое, приходящихся на

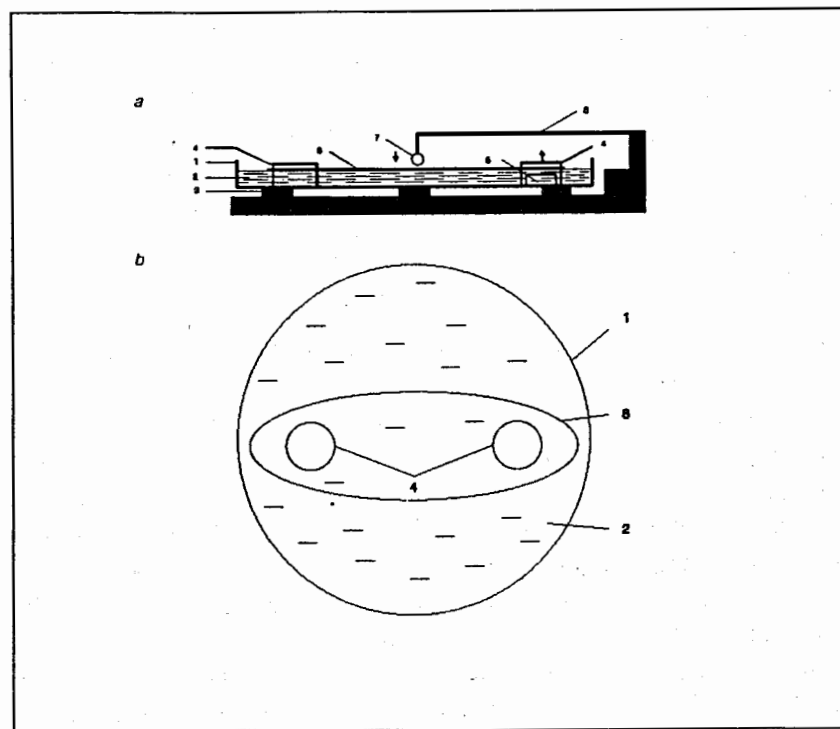


Рисунок 2. Схема установки для переноса ММС на твердую подложку: а - вид сбоку; б - вид сверху, 1 - ванна, 2 - раствор HCl ($pH = 3$), 3 - амортизаторы, 4 - тефлоновые колодцы, 5 - отверстие в колодце, 6 - устройство для подъема и опускания подложки, 7 - подложка, 8 - шелковая нить.

поверхность площадью S ($5 \cdot 10^{14}$ молекул $\cdot \text{см}^{-2}$). На поверхность вне шелкового кольца площадью 120 см^2 наносилось 3-4 капли 0,1% раствора олеиновой кислоты в гексане ("поршневое масло"). Через сформированный на поверхности раствора монослой стеариновой кислоты плавно опускалась со скоростью 0,1 см/с заранее подготовленная подложка (7). В качестве подложки использовались никелевые диски диаметром 10 мм и толщиной 2,5 мм, которые полировались до зеркального блеска и тщательно очищались от следов масла различными органическими растворителями с применением ультразвука. Поверхность

подложки гидрофобизировались парафином, растворённым в гексане для того, чтобы получить плёнку, в которой углеводородные 'хвосты' молекул были бы ориентированы к подложке (структура X-типа). При опускании никелевой подложки в раствор площадь кольца из шелковой нити уменьшалась, что свидетельствовало об успешном течении процесса. Подложка вынималась из раствора через чистую поверхность внутри колодца с отверстием (5).

3.2. Сорбция радионуклидов

В ходе работы в качестве источников излучения использовались радиоактивные изотопы редкоземельных элементов, образующиеся при облучении тантала протонами с энергией 650 МэВ на фазотроне ОИЯИ. Выделение из мишени и разделение ультрамикроколичеств (10^{14} ат) производилось по методике, постоянно используемой в Лаборатории ядерных проблем [16]. Пропуская раствор, содержащий лантаноиды, через катионит OSTION LGKS 0803 избавлялись от α -оксиизобутирата. ^{109}Cd (в 1M HNO_3), полученный из НПАП "Циклотрон", использовали без предварительной очистки. Необходимые для экспериментов количества радионуклидов концентрировались, высушивались под инфракрасной лампой для удаления HNO_3 , а затем растворялись в капле бидистиллята или раствора с точно определённой концентрацией ионов и pH объёмом 70 мкл.

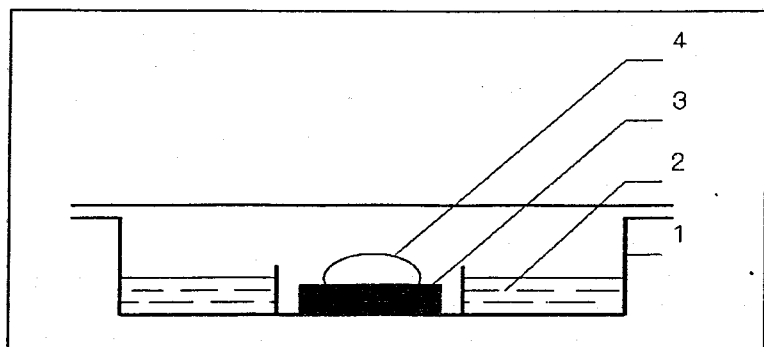


Рисунок 3. Ванна для проведения сорбции радионуклидов на ММС, 1 - ванна, 2 - вода, 3 - подложка, 4 - капля.

Следующим этапом была сорбция радионуклида из капли на подложку, покрытую мономолекулярной плёнкой стеариновой кислоты. Это осуществлялось таким образом. Капля (4) наносилась на подложку (3), расположенную в специально оборудованной ванне (1) (смотри рисунок 3), куда наливалась вода (2) для предотвращения высыхания капли при проведении многочасовой сорбции. После окончания сорбции капля раствора снималась микропипеткой с поверхности ММС, которая затем несколько раз промывалась бидистиллятом /1-2 капли/.

3.3. Определение оптимальных условий нанесения радионуклидов на ММС

Для получения за относительно короткое время хорошего оже-спектра на электростатическом спектрометре типа ESA-50 необходимо, чтобы активность мономолекулярного образца на поверхности диаметром до 10 мм составляла не менее 100 мкКи.

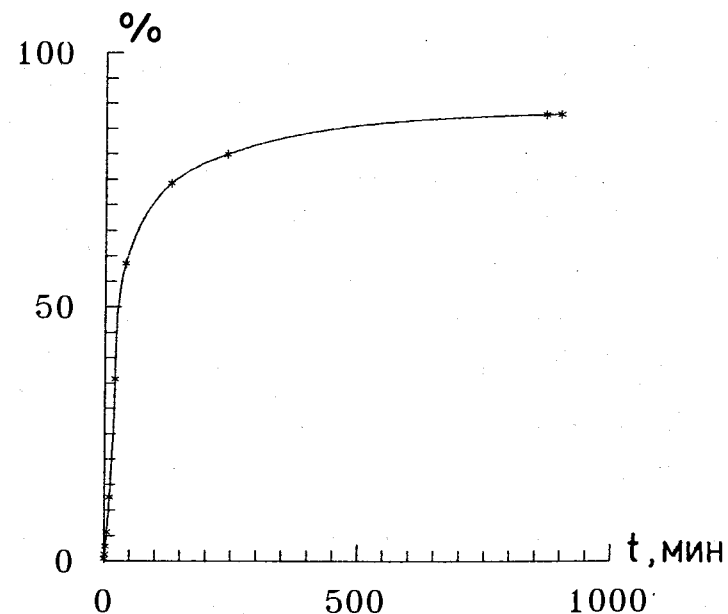


Рисунок 4. Сорбция тулия из капли раствора, содержащего 160 мКи ^{167}Tm (pH = 6,2).

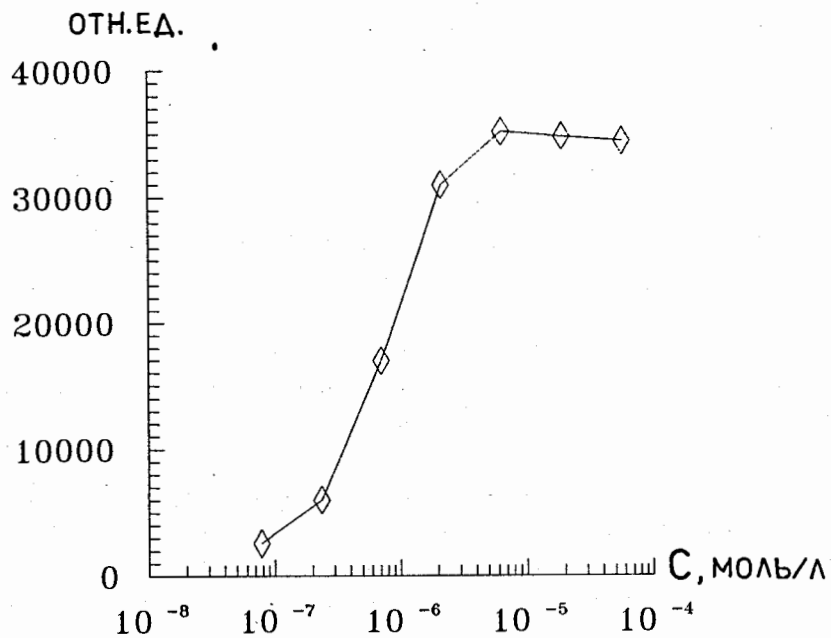


Рисунок 5. Зависимость сорбции ионов Eu(III) на ММС стеариновой кислоты от концентрации раствора $\text{Eu(NO}_3)_3$, $\text{pH} = 6,2$; время сорбции 4 часа.

Поэтому для получения ММРИ с хорошим химическим выходом в данной работе использовались в основном препараты радионуклидов с высокой удельной активностью, чтобы обеспечить их концентрацию в капле ниже или равную C_s . На рисунке 4 представлен типичный пример сорбции редкоземельных элементов на ММС. Из графика видно, что насыщение достигается за 300 мин (6 часов), когда на подложке фиксируется более 80% от нанесённого количества активности. При большем времени выход увеличивается лишь незначительно.

Приблизительное значение концентрации насыщения для редкоземельных элементов можно получить из графика зависимости сорбции ионов Eu(III) на ММС стеариновой кислоты от концентрации раствора $\text{Eu(NO}_3)_3$, меченного свободным от носителя изотопом ^{146}Eu (смотри рисунок 5). Оно соответствует $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Для других редкоземельных элементов это значение приблизительно такое же.

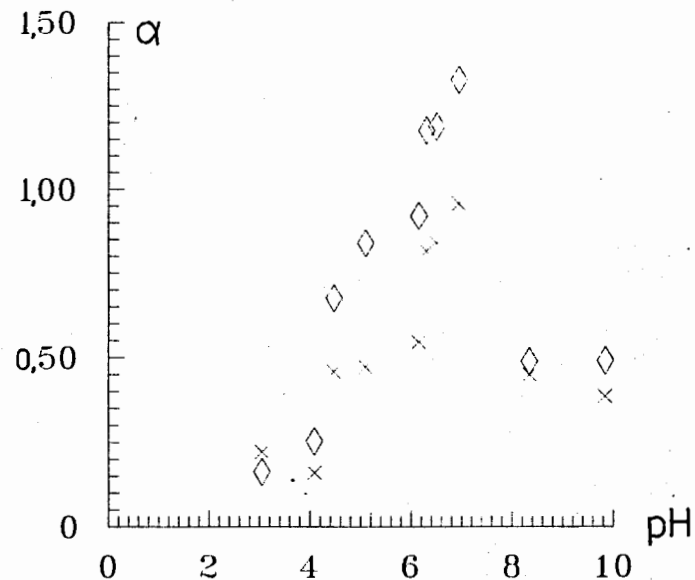


Рисунок 6. Доля ионов Tm(III) , сорбированных на ММС, в зависимости от pH : x - для 4 часов; \diamond - для 24 часов.

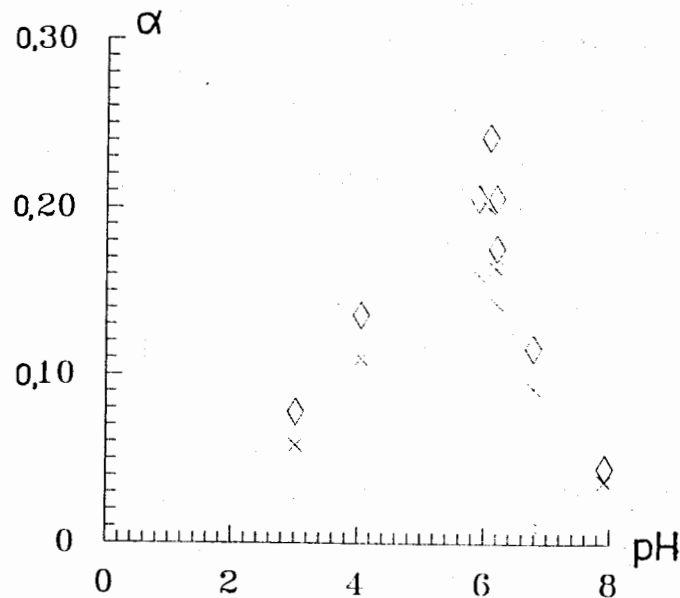


Рисунок 7. Доля ионов Cd(II) , сорбированных на ММС, в зависимости от pH : x - для 4 часов; \diamond - для 24 часов.

Все измерения pH проводились на дублирующих растворах с той же концентрацией ионов, но без радиоактивных изотопов. На рисунках 6 и 7 представлены зависимости степени сорбции α от pH растворов при концентрациях ионов, обеспечивающих насыщение ММС. Исследования зависимости степени сорбции от pH для Cd и Tm показали, что область значений, в которой α имеет максимум, лежит в пределах между 6 и 7.

Из этих рисунков видно резкое отличие α для сорбции Cd(II) и Tm(III). Ожидаемое значение α для Tm(III) не соответствовало полученному экспериментально. Это, вероятно, вызвано тем, что тулий в растворе находится не в виде иона Tm^{3+} , а в виде иона TmO^+ , поэтому наблюдается различие в α в три раза.

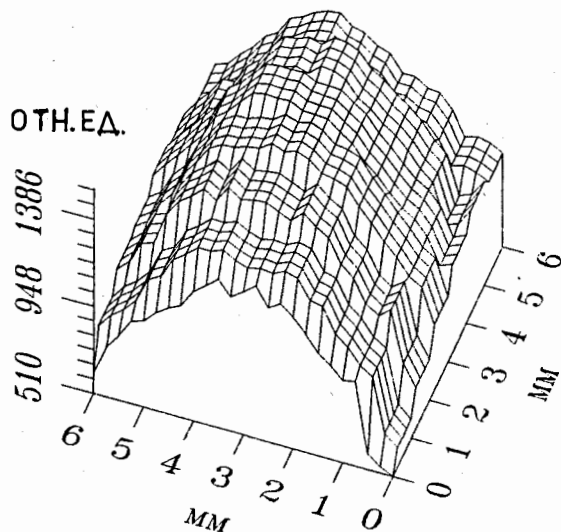


Рисунок 8. Распределение активности по поверхности подложки.

3.4. Характеристика распределения радионуклидов по поверхности подложки

Однородность ММРИ была проверена методом автордиографии. Характер распределения активности по поверхности

подложки виден из рисунка 8, полученного после спектрофотометрирования автордиограммы. Видно, что поверхностная плотность нанесённых радионуклидов возрастает к центру подложки, повторяя форму капли. Однако это, как показали измерения на электростатическом спектрометре, не влияет на качество измеряемых спектров.

4. Выводы

Из снятых зависимостей можно сделать следующие выводы:

- 1) концентрация насыщения ионов радионуклида C_s близка к $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (для трехзарядных ионов);
- 2) максимум сорбции приходится на значения pH в диапазоне 6-7 (при концентрации ионов менее 10^{-5} моль/л такое значение pH можно получить растворением сухого остатка в бидистилляте);
- 3) из-за того, что F/V больше, чем в методике [10], сорбция радионуклидов из растворов идёт быстрее. Это можно использовать при сорбции короткоживущих изотопов;
- 4) количество сорбированных ионов возрастает в направлении к центру капли, что вызвано формой, которую приобретает капля из-за поверхностного натяжения. На качество спектрометрических измерений это явление заметного влияния не оказывает;
- 5) потери активности в данном методе не превышают 20% от исходной (смотри рисунок 4), что практически невозможно при использовании традиционных методов.

Измерения спектра конверсионных электронов с использованием ММРИ ^{169}Yb , полученного разработанным нами способом, показало, что энергетическое разрешение для М - конверсионных линий перехода 8,4 кэВ за вычетом естественной полуширины линий близко к приборному и составляет 2-3 эВ. В настоящее время оно является рекордным для электростатического спектрометра ESA-50.

Литература

1. H. Kawakami et al., Phys. Lett. B 187 (1987), p. 198
2. Ch. Briancon, B. Legrand et al., NIM, 221 (1984), p. 547.

3. Ли Ен Ир, А. Ф. Новгородов, Сообщение ОИЯИ, Р9-91-56, Дубна, 1991.
4. A. Kovalik, M. Rysavy et al., Physica Scripta, 37 (1988), p. 871.
5. A. Kovalik, V. Brabec et al., J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 50 (1990), p. 89.
6. K. B. Blodgett and J. Langmuir, Phys. Rev., 51 (1939), p. 964.
7. K. B. Blodgett, J. Am. Chem. Soc., 56 (1935), p. 1007.
8. D. T. Haworth et al., Nucleonics 13 no. 11 (1955), p. 112.
9. L. M. Kucentov and V. G. Fleisher, Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Fiz. 30, no. 3 (1966), p. 455.
10. M. Simovic, Lj. Dobrilovic, J. Radioanal. Chem., 44 (1978), p. 345.
11. G. L. Gaines, Jr., J. Coll. Sci., 15 (1960), p. 321.
12. D. E. Beisher, Nucleonics 11, no 12 (1953), p. 24.
13. I. I. Badenko and V. G. Fleisher, Pribory i Tekhn. Eksperiment., 5 (1962), p. 179.
14. Lj. Dobrilovic and M. Simovic, NIM, 112 (1973), p. 359.
15. Г. Сobotка, Мономолекулярные слои, М.: Иностран. лит., 1956
16. До КИМ Тунг, Н. А. Лебедев и др., Радиохимия, 26 (1984), с. 210.

Вонс Б. и др.

P6-92-397

Приготовление источников радиоактивного излучения малой площади с использованием метода Лэнгмюра — Блоджетт

Предложен модифицированный метод Лэнгмюра — Блоджетт для приготовления источников радиоактивного излучения малой площади. Суть метода состоит в сорбции ультрамикроколичеств радиоактивных нуклидов из капли водного раствора на подложку с заранее нанесенным на нее мономолекулярным слоем стеариновой кислоты. Метод характеризуется высоким химическим выходом (80 — 90 %), а полученные источники конверсионных и оже-электронов — высоким качеством.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1992

Перевод авторов

Vons B. et al.

P6-92-397

Preparation of Small Size Radioactive Sources by Means of the Langmuir — Blodgett Method

A modified Langmuir — Blodgett technique for a preparation of small size radioactive sources is described. The method is based on a chemi-sorption of ultra-micro amounts of radioactive nuclides from a drop of water solution onto a backing covered by a monolayer of stearin acid. A chemical yield of as much as 90% can be achieved. Prepared radioactive sources for low energy electron spectroscopy exhibited very high quality.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1992