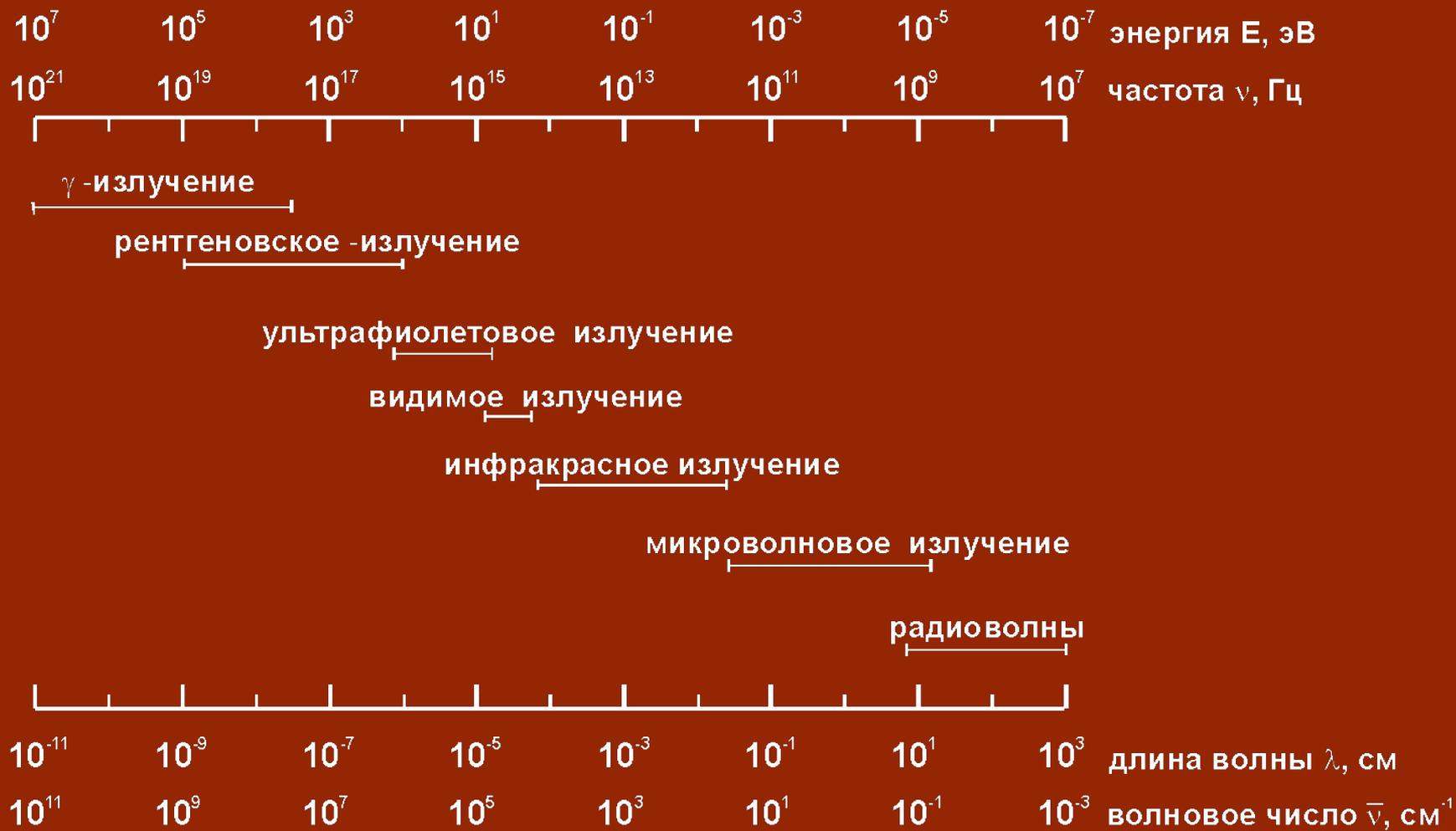


Тема № 7

Ядерно-физические спектральные методы анализа

Области электромагнитных излучений, используемых в аналитических методах



Взаимосвязь спектроскопических методов и областей электромагнитного спектра

Спектроскопические методы	Спектральная область	С какими элементами взаимодействует
ядерно-физические	0.005-1.4 Å	ядра
рентгеновские	0.1-100 Å	внутренние электроны
вакуумная УФ-спектроскопия	10-180 нм	валентные электроны
УФ-спектроскопия	180-400 нм	валентные электроны
спектроскопия в видимой области	400-780 нм	валентные электроны
ближняя ИК-спектроскопия	780-2500 нм	молекулы (колебательная энергия)
ИК-спектроскопия	4000-400 см ⁻¹	молекулы (колебательная и вращательная энергия)
микроволновая спектроскопия	0.75-3.75 мм	молекулы (вращательная энергия)
электронный парамагнитный резонанс	~ 3 см	неспаренные электроны (в магнитном поле)
ядерный магнитный резонанс	0.6-10 м	ядерные спины (в магнитном поле)

Основные характеристики атомных ядер

Протоны: p масса протона $m_p = 1,67239 \cdot 10^{-24}$ г

Нейтрон: n масса нейтрона $m_n = 1,67460 \cdot 10^{-24}$ г

Атомная масса: $A = Zm_p + Nm_n$

где Z – заряд ядра (число протонов), N – число нейтронов

Нуклид - ядро с заданным числом протонов Z и нейтронов N

Изотопы – нуклиды с одинаковыми значениями Z и разными N

Изотоны – нуклиды с одинаковыми значениями N и разными Z

Изомеры – нуклиды в возбужденном состоянии с соизмеримым временем распада

Важнейшими характеристиками ядер также являются – энергия связи $E_{св}$, собственный механический момент (спин) J , радиус ядра R , несферичность ядра $\Delta R/R$, дипольный магнитный момент ядра μ и электрический квадрупольный момент Q .

Общепринятая запись нуклида - ${}^A_Z X_N$

Сведения о ядерных реакциях

В большинстве ядерных реакций участвуют две частицы или два ядра, взаимодействующие с образованием двух других ядер.



Реагирующие
частицы

Продукты
реакции

Ядерные реакции удовлетворяют следующим законам сохранения:

1. Сохранение числа нуклонов (A) - $A_a + A_b = A_c + A_d$
2. Сохранение заряда (Z) $Z_a + Z_b = Z_c + Z_d$
3. Сохранение массы энергии (E) $X + a = Y + b \pm Q$
4. Сохранение импульса (p)

Q – баланс энергии. Если в результате реакции энергия высвобождается, то величина Q положительна, если отрицательна, то энергия должна поступать извне, в этом случае говорят о пороге ядерной реакции, ниже которой эта реакция невозможна.

Принято обозначать частицу строчной буквой а ядро прописной. В таких обозначениях ядерная реакция будет записываться как:



Эту же реакцию в общепринятых обозначениях записывают как



Например ядерная реакция, спользуемая для определения глубины залегания бора, имеет вид:



В краткой записи: ${}^{10}\text{B} (\text{n}, \alpha) {}^7\text{Li} .$

Образование радиоактивных ядер

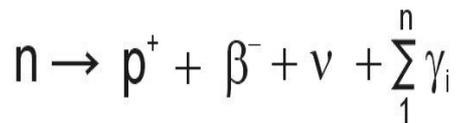
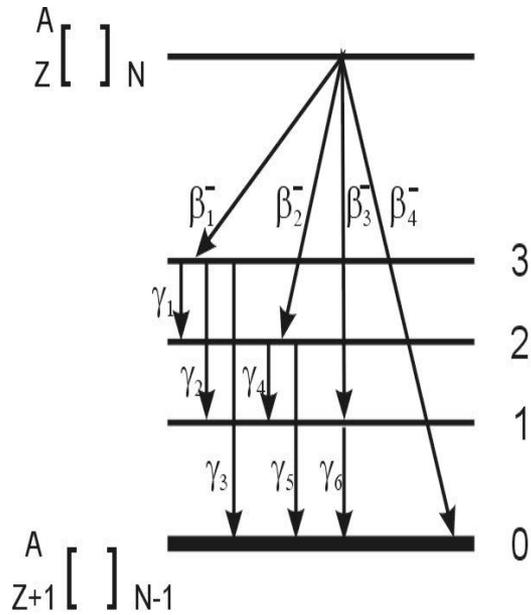
Радиоактивные ядра условно разделяются на две группы: *естественные* и *искусственные*.

Естественные радионуклиды являются или следствием далеких процессов образования солнечной системы (уран, торий), или являются дочерними в цепочке их радиоактивного распада, или образуются в природе под действием космического излучения (^{14}C , ^2H).

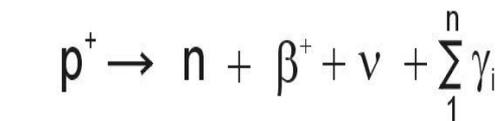
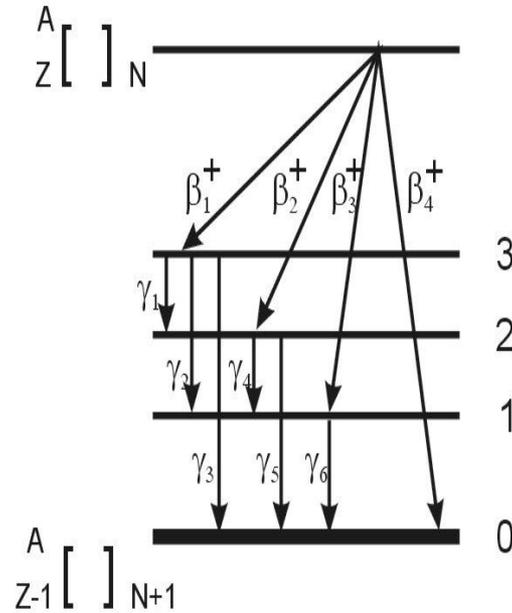
Искусственные радионуклиды получают на ядерных реакторах и ускорителях заряженных частиц в результате разнообразных ядерных реакций.

Образование радиоактивных ядер происходит в результате взаимодействий стабильных ядер с ядерными частицами: нейтронами, протонами, ядрами других атомов, реже с квантами γ -излучения, называемых ядерными реакциями. В результате таких взаимодействий во вновь образующихся ядрах происходит изменение соотношения Z/N и в зависимости от природы ядерных частиц они попадают в область нейтроноизбыточных, стабильных или нейтронодефицитных ядер атомов того же или другого элемента.

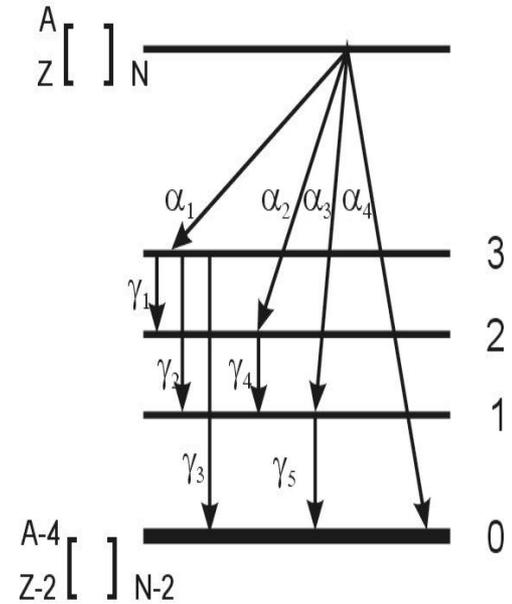
Схемы распада радиоактивных ядер



β^- распад



β^+ распад
(позитронный распад)



α распад

p^+ – протон, n – нейтрон, ν – нейтрино, γ – гамма излучение

Радиоактивность и закон радиоактивного распада

Радиоактивный распад явление статистическое. Вероятность распада ядер в единицу времени называют *постоянной распада* λ . Это означает, что из N одинаковых нестабильных ядер за единицу времени в среднем будет распадаться λN ядер. **Скорость распада** будет:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Активность A - $A = \lambda N$

Период полураспада – $T_{1/2}$ время, за которое число радиоактивных ядер уменьшится вдвое:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$$

Пионеры нейтронно активационного анализа

Нейтронно активационный анализ был открыт в 1936, когда Хевеши и Леви обнаружили, что образцы содержащие редкоземельные элементы становятся сильно радиоактивными после их облучения потоком нейтронов.



Джорж Хевеши : 1885 -1966.

Нобелевская премия по химии 1943.



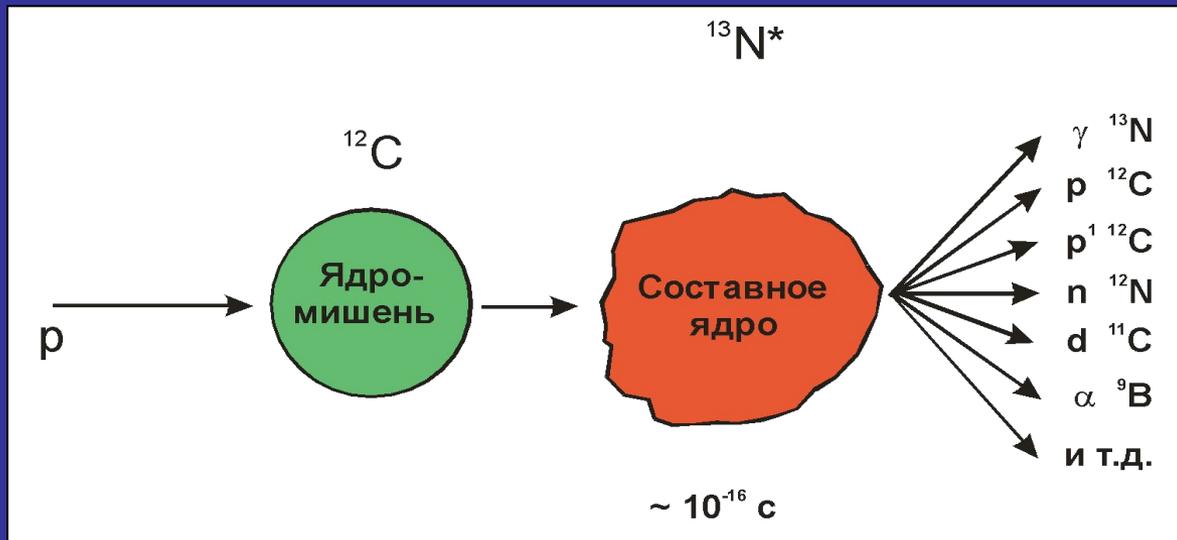
Хильда Леви: 1909 -2003

Широкое распространение активационный анализ получил благодаря таким преимуществам перед другими методами, как низкие пределы обнаружения элементов (10^{-12} – 10^{-13} г), экспрессность и воспроизводимость анализа, возможность неразрушающего одновременного определения в пробе 20 и более элементов.

Следует отметить, что относительная погрешность определения содержания элементов в пробах активационным методом не выходит за пределы 10%, а воспроизводимость составляет 5–15% и может быть доведена до 0,1–0,5% при серийных анализах.

Активационный анализ

Активационный анализ - метод определения элементного состава веществ, основанный на ядерных реакциях образования радионуклидов в объекте анализа и измерении их радиоактивного излучения. Впервые предложен венгерскими химиками Д. Хевеши и Г. Леви в 1936 г. При проведении активационного анализа исследуемый материал в течение некоторого времени облучают (активируют) ядерными частицами (нейтроны, протоны, дейтроны, α -частицы и т. д.) или жёсткими γ -лучами, а затем с помощью радиохимических процедур выделения определенных радионуклидов или средств измерения характеристического γ -излучения или совокупности того и другого определяют вид и активность образовавшихся в анализируемом образце радиоактивных изотопов.



Дейтрон (d) - ${}^2_1\text{H}$

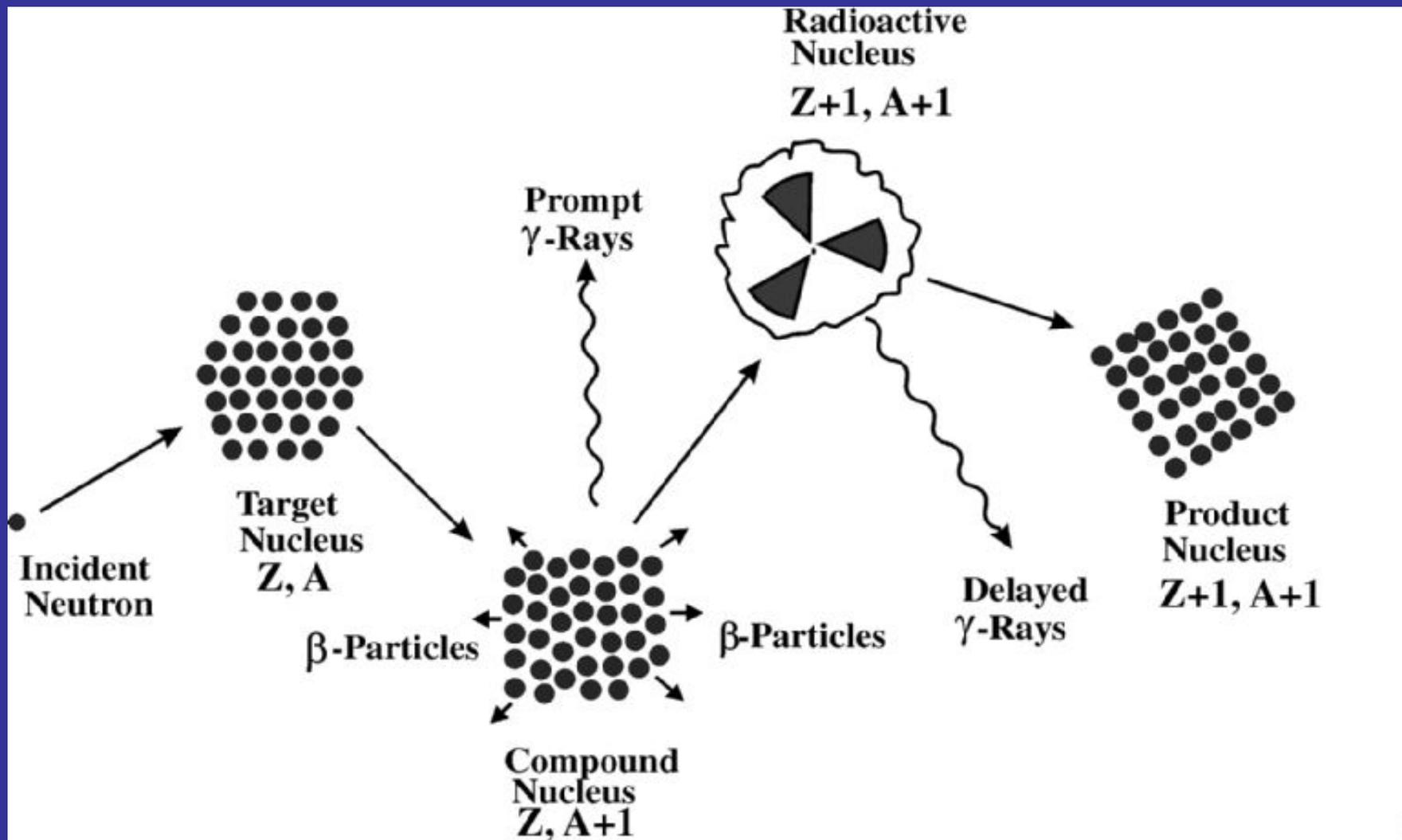
Тритон (t) - ${}^3_1\text{H}$

Альфа частица (α) - ${}^4_2\text{He}$

Время жизни составного ядра $10^{-20} - 10^{-14}$ с.

Схематическое представление образования и распада составного ядра ^{13}N во время ядерной реакции между протонами и ^{12}C .

Особенности нейтронно-активационного метода анализа



Получение радионуклидов

Активационный анализ основан на превращении стабильного нуклида (А) определяемого элемента в радионуклид (В), называемый индикаторным радионуклидом (ИРН) с помощью ядерной реакции.

При активационном анализе представляет интерес величина наведенной радиоактивности в зависимости от времени облучения. Рассмотрим ядерную реакцию



с радиоактивным ядром Y, полученным в её ходе, которое определим как меру количества X в облучаемом образце. Скорость образования нуклида Y может быть выражена как

$$\left(\frac{dN_Y}{dt} \right)_{\text{ind}} = N_X \cdot \sigma \cdot \phi$$

где N_X – число нуклидов мишени; N_Y – число образовавшихся продуктов реакции; σ – сечение реакции; Φ – поток падающих частиц. Если образовавшееся ядро стабильно, полное число нуклидов Y, образовавшихся за время t, равно

$$N_Y = N_X \cdot \sigma \cdot \phi \cdot t$$

Получение радионуклидов (продолжение)

Если ядра Y радиоактивны и постоянная их распада равна λ_Y , то

$$\left(\frac{dN_Y}{dt} \right)_{\text{баланс}} = -N_Y \cdot \lambda_Y$$

Полная скорость образования радиоактивных ядер Y дается соотношением:

$$\frac{dN_Y}{dt} = N_X \cdot \sigma \cdot \phi - N_Y \cdot \lambda_Y$$

Так как число ядер мишени N_X постоянно, то с помощью интегрирования получаем:

$$N_Y = \frac{N_X \cdot \sigma \cdot \phi}{\lambda_Y} (1 - e^{-\lambda_Y t})$$

Активность A (число распадов в секунду) радиоактивного нуклида N_Y в момент времени t дается выражением:

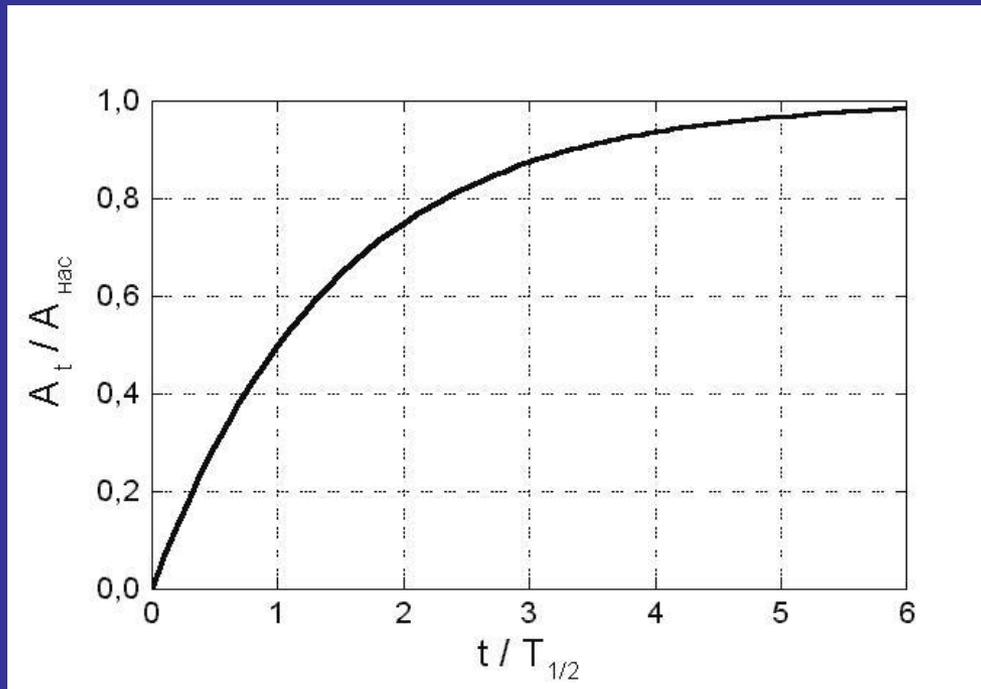
$$A_t = N_X \cdot \sigma \cdot \phi (1 - e^{-\lambda_Y t})$$

Получение радионуклидов (продолжение)

$$A_t = N_X \cdot \sigma \cdot \phi (1 - e^{-\lambda_Y t})$$

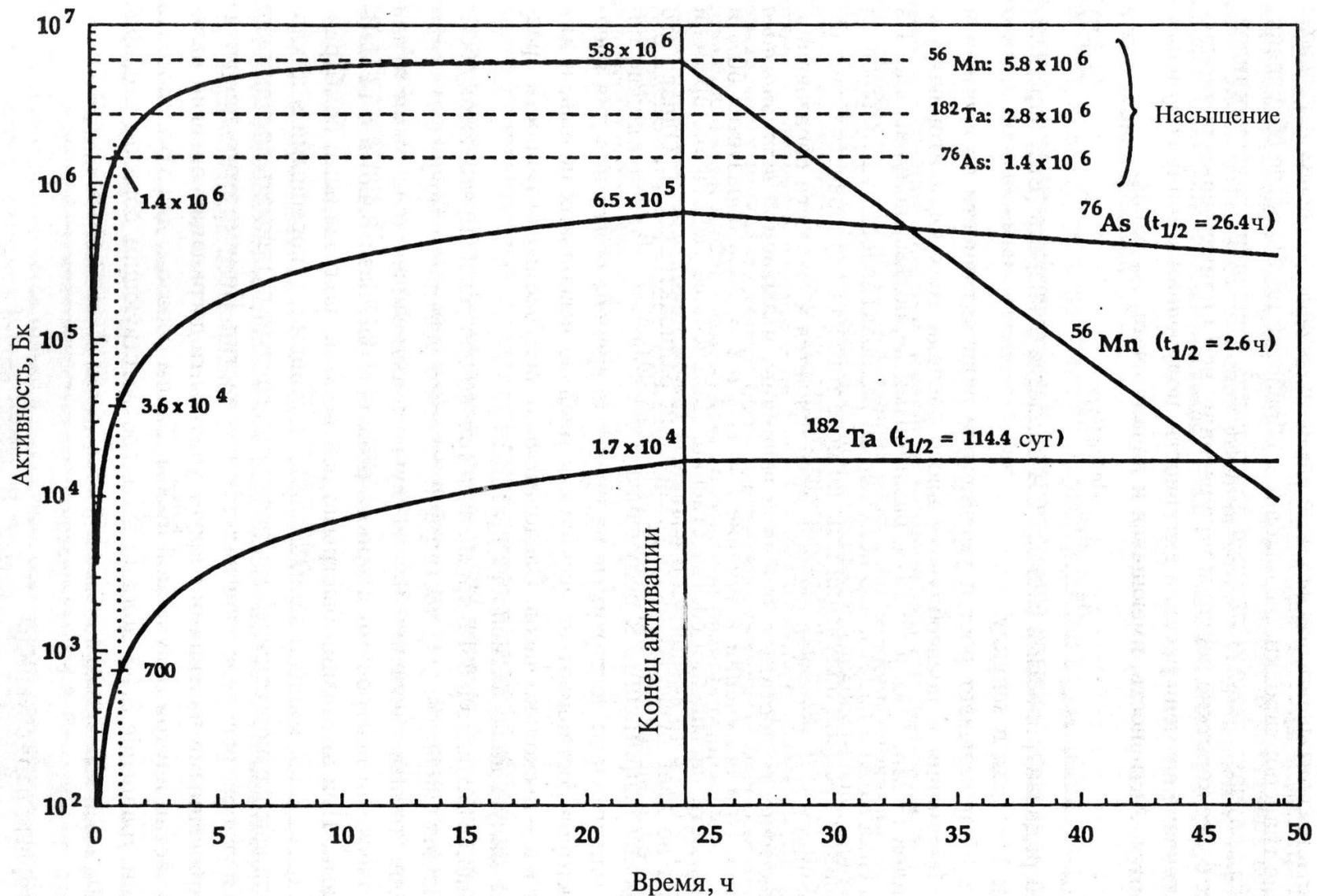
При $t \rightarrow \infty$ $A_\infty = N_X \sigma \phi$ A_∞ - активность насыщения ($A_{\text{нас}}$), тогда

$$A_t = A_{\text{нас}} (1 - e^{-\lambda t})$$

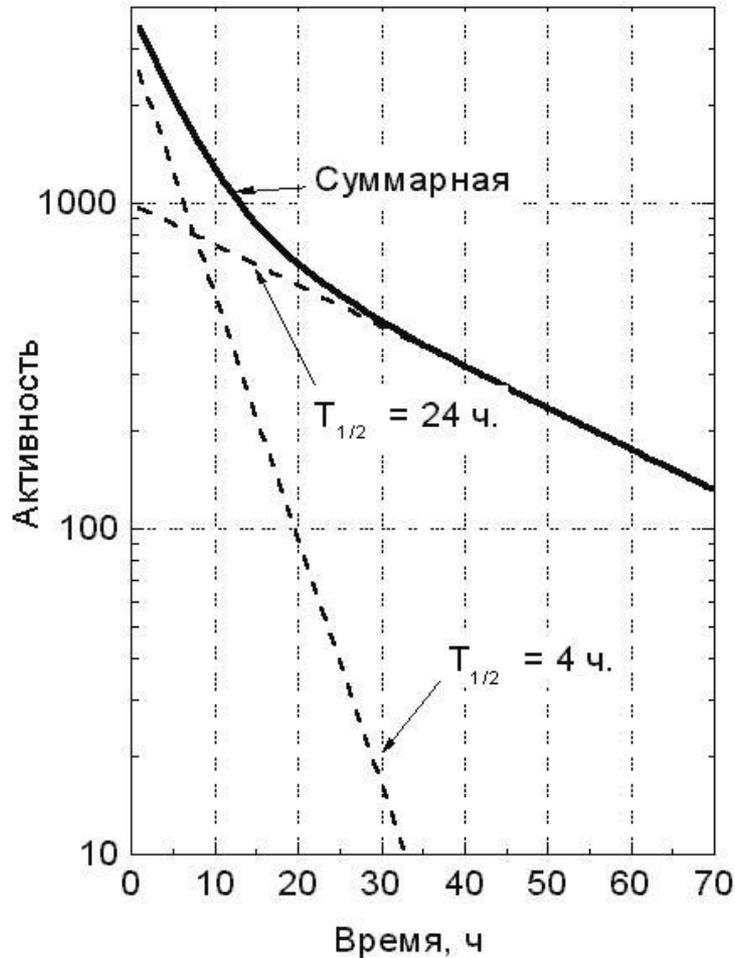


Возрастание активности радиоактивного нуклида $A_t / A_{\text{нас}}$ как функция времени облучения $t / T_{1/2}$. После облучения в течение 4-х периодов полураспада наводится активность, составляющая около 94% от активности насыщения.

Кривые роста радиоактивности в процессе облучения 1 мкг вещества потоком нейтронов $\Phi_T = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ элементов:
 ^{56}Mn ($t_{1/2} = 2.6 \text{ ч}$, $\sigma = 13,6 \text{ барн}$); ^{76}As ($t_{1/2} = 26.4 \text{ ч}$, $\sigma = 4,3 \text{ барн}$);
 ^{182}Ta ($t_{1/2} = 114.4 \text{ сут}$, $\sigma = 21 \text{ барн}$)



Количественный активационный анализ

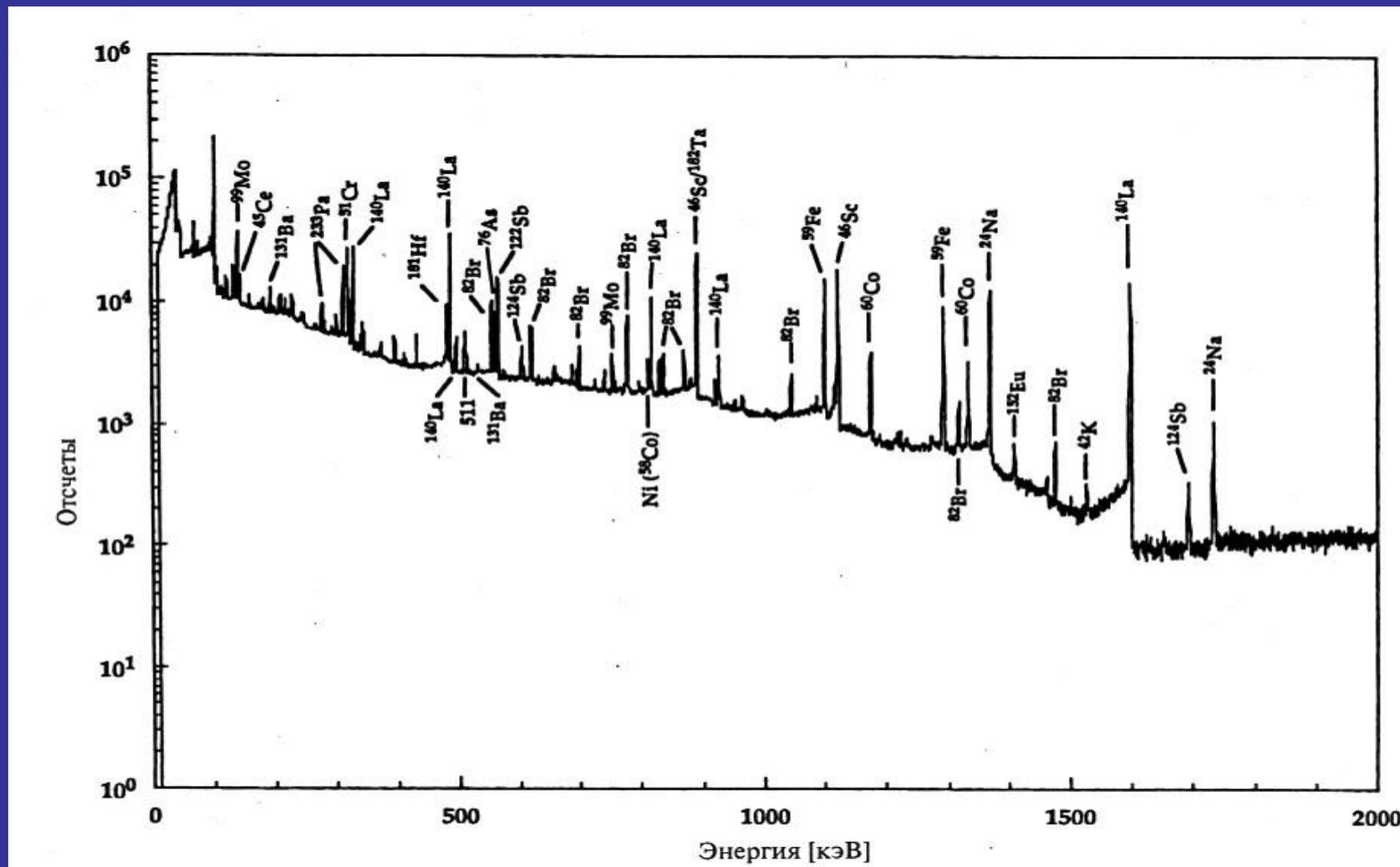


Количественный активационный анализ может быть выполнен абсолютным (безэталонным) или относительным способом.

В первом случае количество определяемого элемента рассчитывается из вышеприведенного уравнения с введением поправки на время. Точность абсолютного метода невелика (20-50%).

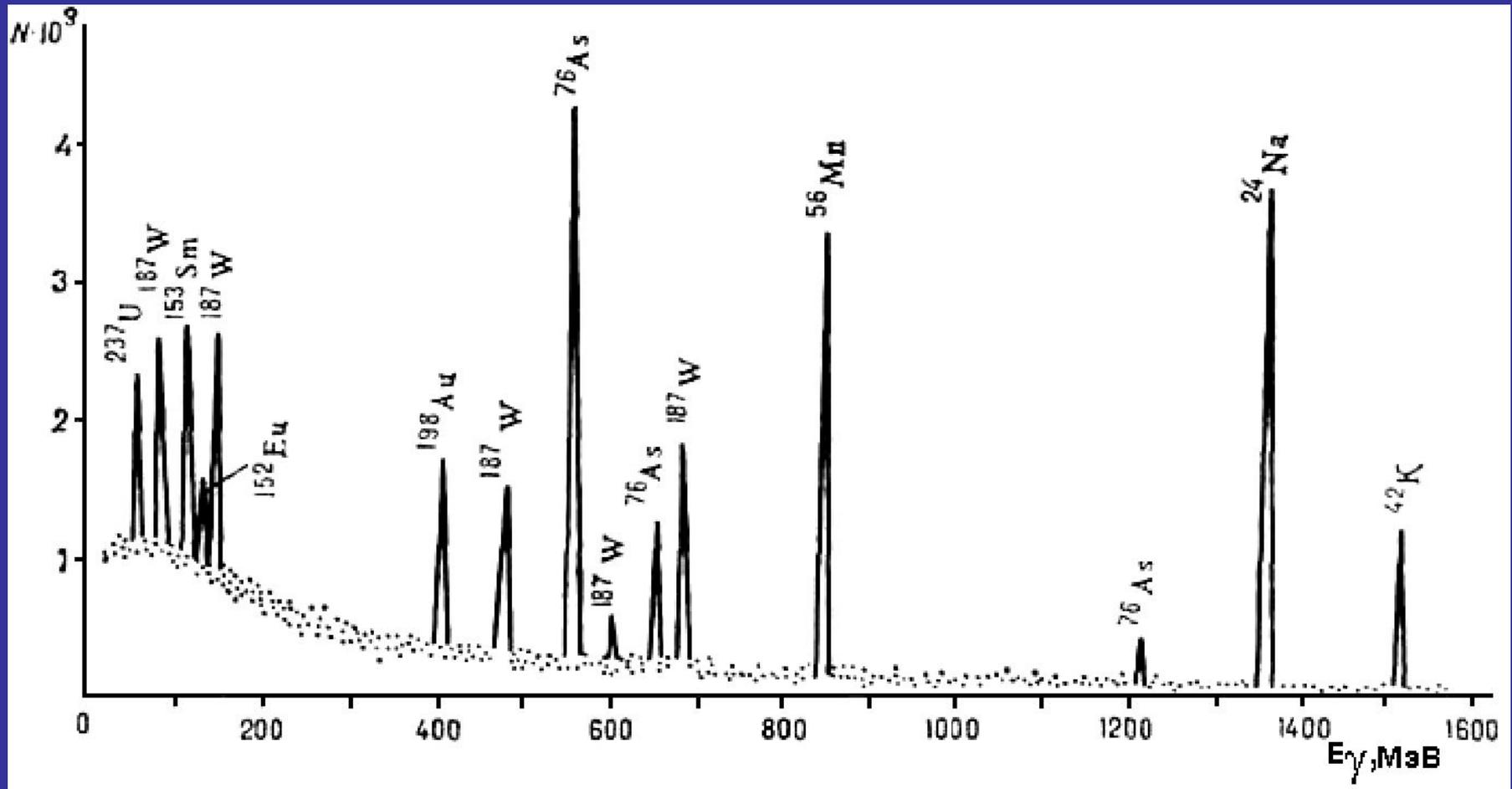
Более предпочтительна схема, когда одновременно облучается образец с неизвестным содержанием и эталонный образец.

Гамма-спектроскопия в активационном анализе



Гамма-спектр высокочистого графита облученного нейтронами

Идентификация элементов и их количественный анализ по спектру γ -излучения



Количественный анализ в активационных методах

Данные об интенсивности отдельных видов излучения, принадлежность которых установлена, используют для расчета содержания элементов в исследуемой пробе.

Количество зарегистрированных в процессе анализа импульсов с учетом уменьшения активности во время измерения выражается следующим соотношением:

$$\Delta A = \sigma \Phi m_x 6.023 \cdot 10^{23} Y \nu \varepsilon [1 - \exp(-\lambda t_{обл})] [1 - \exp(-\lambda t_{изм})] \frac{\exp(-\lambda t_{изм})}{M \lambda}$$

где m_x — масса определяемого элемента в пробе, Y — относительная распространенность изотопа, ν — квантовый выход излучения, ε — эффективность регистрации излучения данного вида, $t_{изм}$ — время измерения.

Приведенный метод определения содержания элемента по активности накопившегося радионуклида без привлечения эталона называется абсолютным методом.

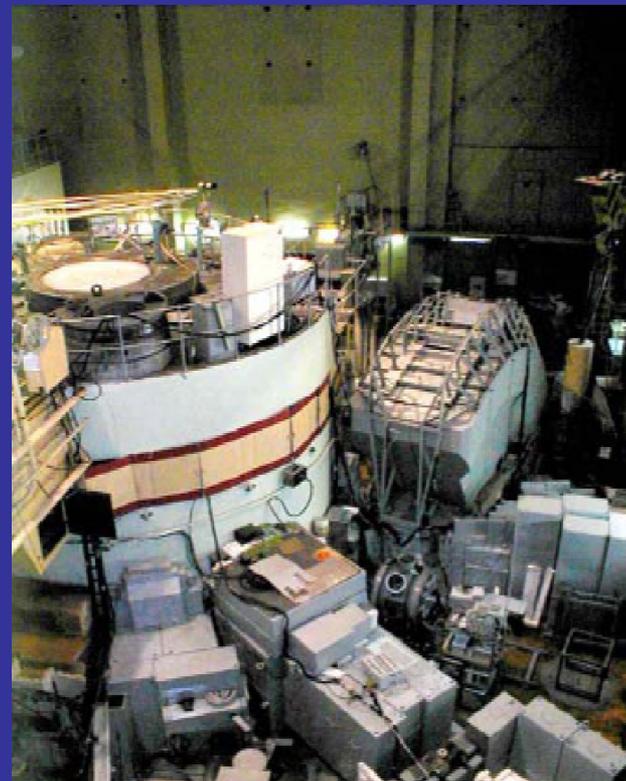
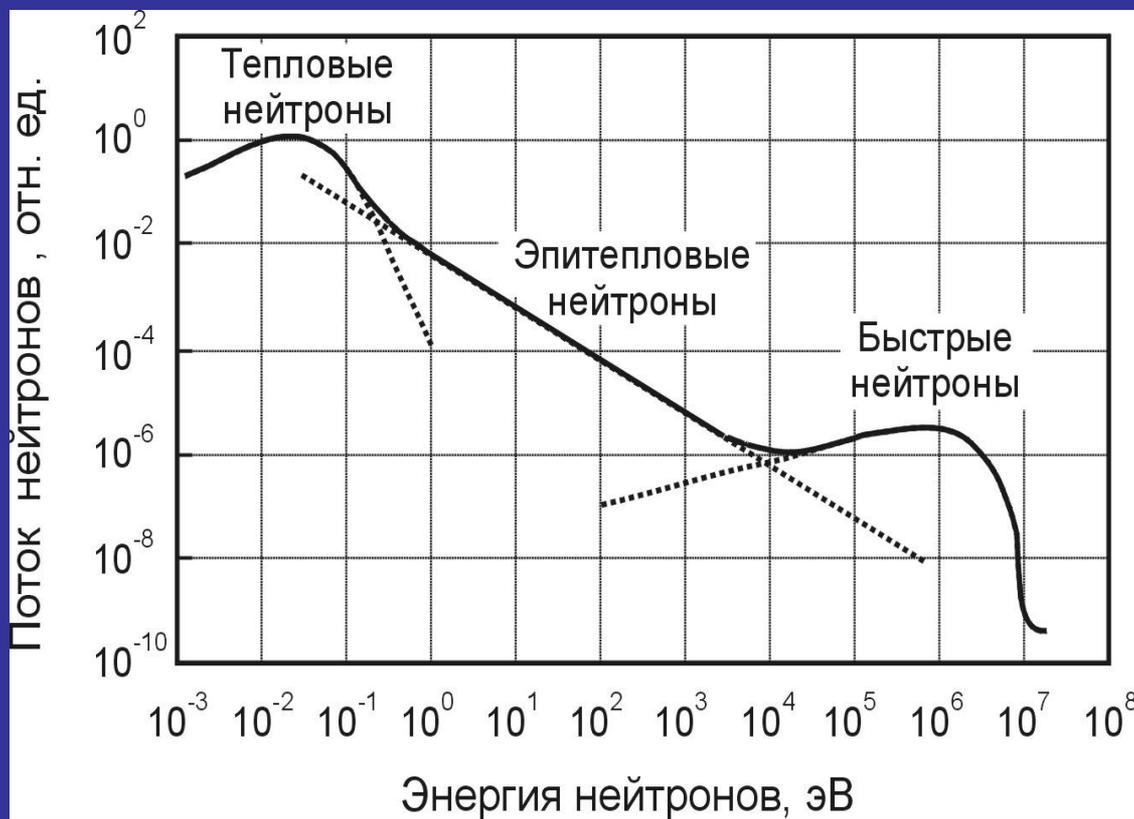
Существуют два основных метода идентификации – инструментальный (спектрометрический) и радиохимический.

В радиохимическом варианте облученный образец растворяют, а затем отделяют от основы образовавшиеся радионуклиды определяемых элементов, обычно вместе с их изотопными носителями (неактивными изотопами), которые специально добавляют в раствор в известных количествах. Затем выделяют и радиохимически очищают каждый определяемый элемент. **Методы разделения - экстракция, хроматография, дистилляционные методы и др.** Время разделения часто является основным ограничением активационного анализа, поскольку период полураспада многих активированных изотопов слишком мал. Выделенный препарат сушат, взвешивают для определения химического выхода и измеряют скорость счёта (β - и γ -активности), снимают энергетический спектр γ -излучения, а иногда – кривые радиоактивного распада. Аналогичные операции проводят и с эталонными образцами.

Обзор различных методов активации

Налетающая частица и источник	Режим получения частицы	Энергия частицы	Типичная аналитическая реакция	Поток частицы $\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$
Нейтроны				
Ядерный реактор	Деление	Спектр деления	(n, γ)	Высокий $10^{12}\text{-}10^{15}$
Генератор нейтронов	${}^3\text{T}(d,n){}^4\text{He}$	14 МэВ	(n,p) , (n,α) , $(n,2n)$	Средний $10^8\text{-}10^{10}$
Циклотрон	$d + \text{Be} \rightarrow n$	Переменный спектр	(n,p) , (n,α) , $(n,2n)$	Высокий $10^{10}\text{-}10^{12}$
Заряженные частицы				
$\tau = p, d, t, {}^3\text{He}, \alpha$				
Циклотрон	Ускорение	Переменный спектр	(τ, n) , $(\tau, 2n)$	Высокий $10^{13}\text{-}10^{14}$
Линейный ускоритель			(τ, p) , (τ, α) ,	
ФОТОНЫ				
Электронный ускоритель	Образование тормозного излучения	Переменный спектр	(γ, n) , (γ, p)	Высокий 10^{13}

Типичный спектр нейтронов ядерного реактора



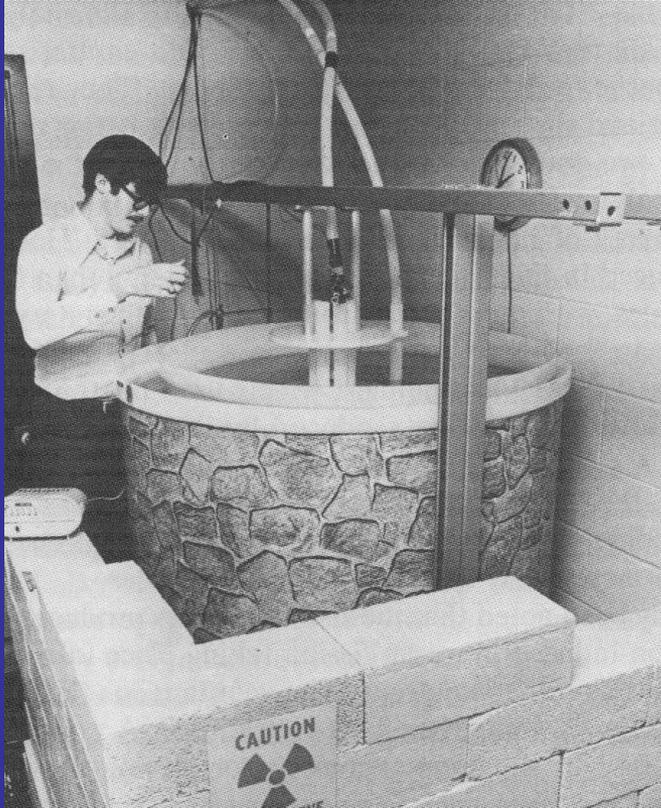
Радиоизотопные (ампульные) источники нейтронов

Реакция в источнике	Период полураспада	Средняя энергия нейтронов (МэВ)	Выход нейтронов
Фотоядерные реакции			
$^{88}\text{Y} \text{ с } ^9\text{Be}$	106,6 дн.	0,16	1×10^5
$^{124}\text{Sb} \text{ с } ^9\text{Be}$	60,2 дн.	0,02	
Альфа излучатели (α, n)			
$^{239}\text{Pu} \text{ с } ^9\text{Be}$	$2,4 \times 10^4$ лет	3-5	$\approx 10^7$
$^{226}\text{Ra} \text{ с } ^9\text{Be}$	1600 дн.	3,6	$1,1 \times 10^7$
$^{241}\text{Am} \text{ с } ^9\text{Be}$	433 года	3-5	$2,2 \times 10^6$
Спонтанный распад			
^{252}Cf	2,64 года	2,3	$2,3 \times 10^{12}$

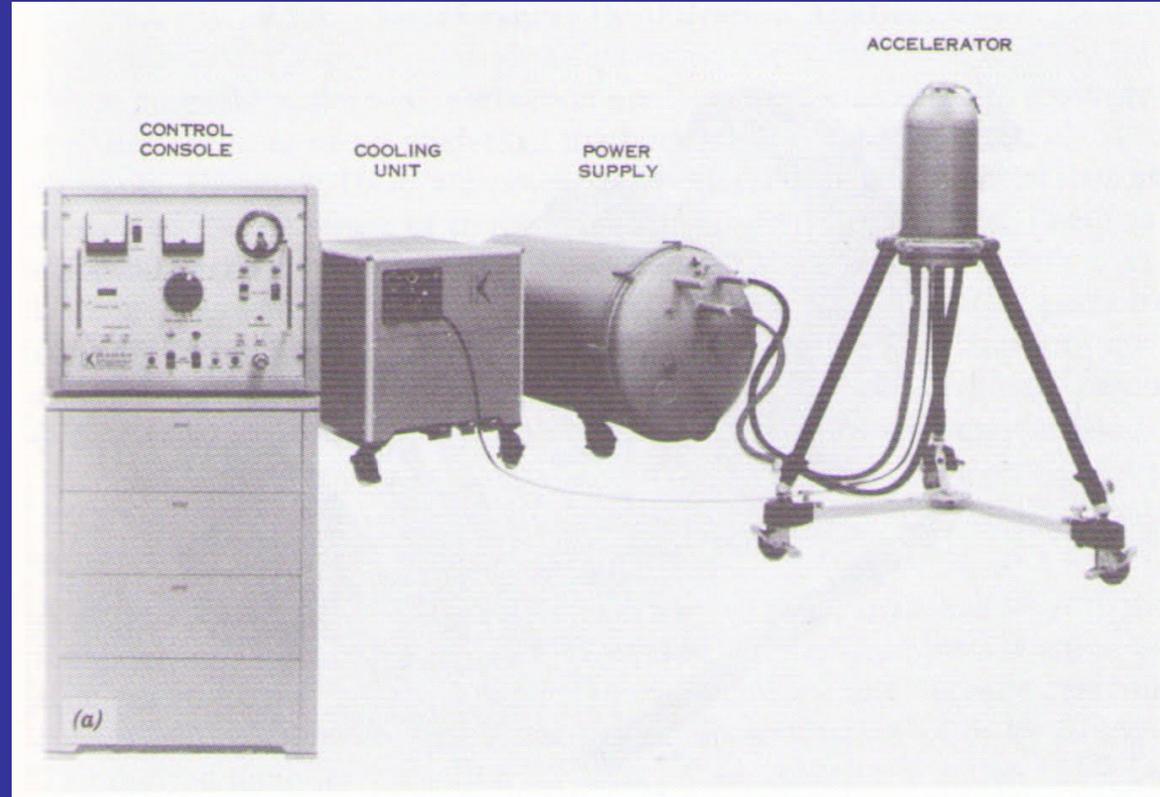
Источником нейтронов, основанным на **фотоядерной реакции**, является смесь радия и бериллия. В этом случае источник нейтронов представляет собой систему из двух запаянных ампул. Внутри ампулы с порошком бериллия помещается ампула с солями радия таким образом, что на бериллий действует только гамма-излучение, проходящее через стенки внутренней ампулы. Нейтроны образуются в реакции $^9\text{Be}(\gamma, n)^8\text{Be}$.

Нейтронный источник, использующий **реакции (α, n)**, должен содержать альфа-источник и легкий изотоп (Li, Be, B) на котором происходит реакция (α, n). Использование легких изотопов связано с тем, что энергия альфа-частиц должна быть больше высоты кулоновского барьера. Нейтроны образуются в реакции $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$.

Установка для облучения нейтронным источником ^{252}Cf



Современный 14,5 КэВ нейтронный генератор



Нейтронные генераторы - это ускорители, в которых нейтроны образуются в результате ядерных реакций на соответствующих мишенях. Чаще всего используются реакции:

