

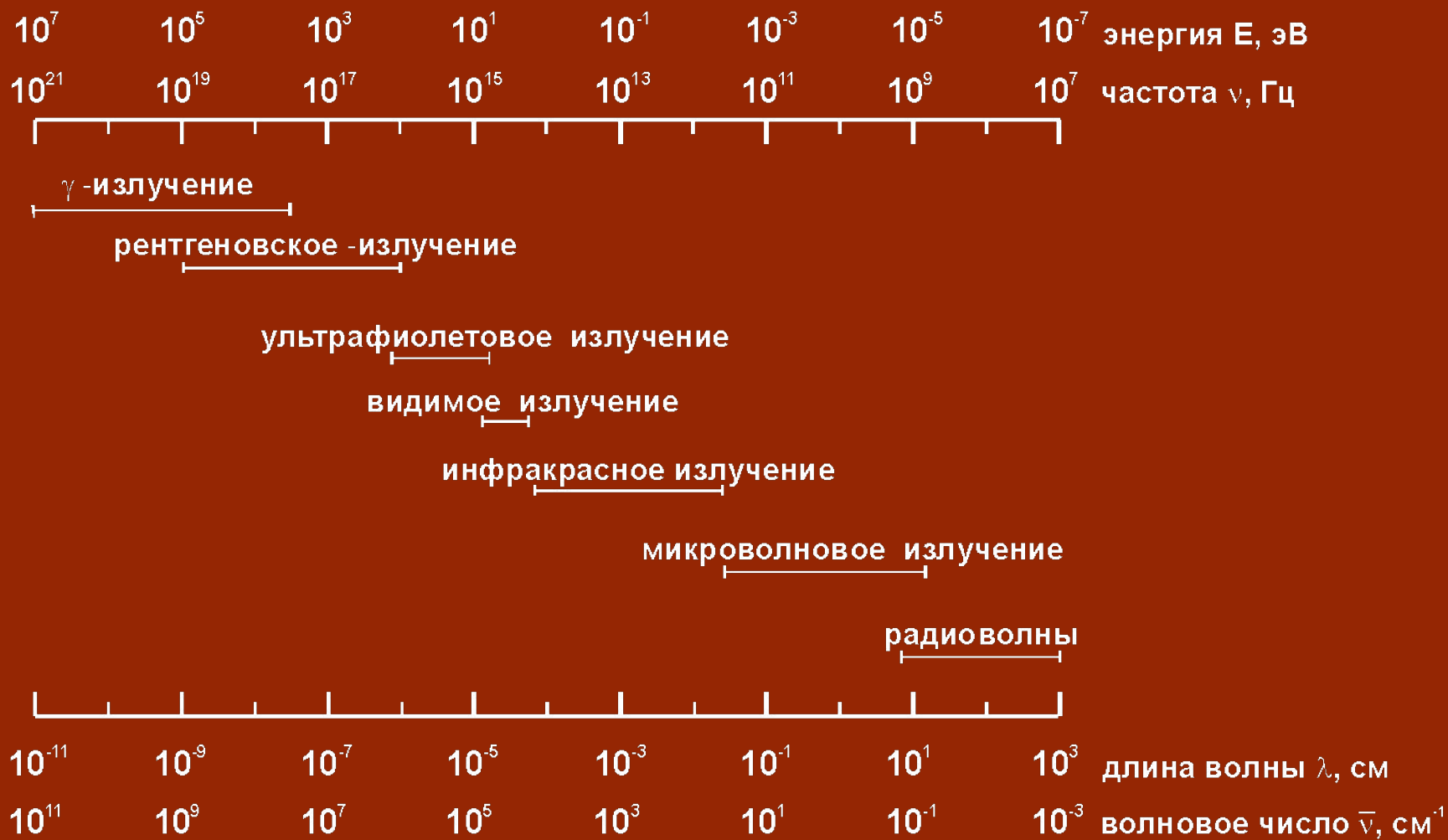


*Тема № 7*

---

**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 <sup>-1</sup>	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  $\mu$  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

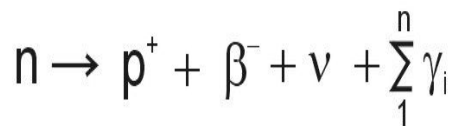
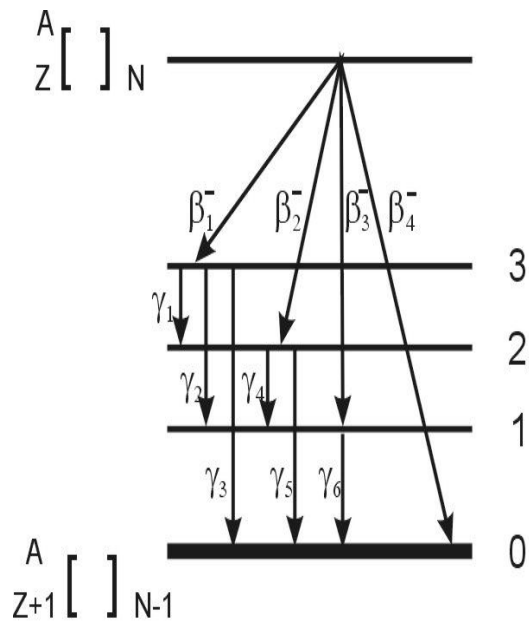
Радиоактивные ядра условно разделяются на две группы: **естественные** и **искусственные**.

**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 ( $^{14}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ ).

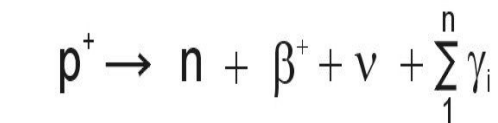
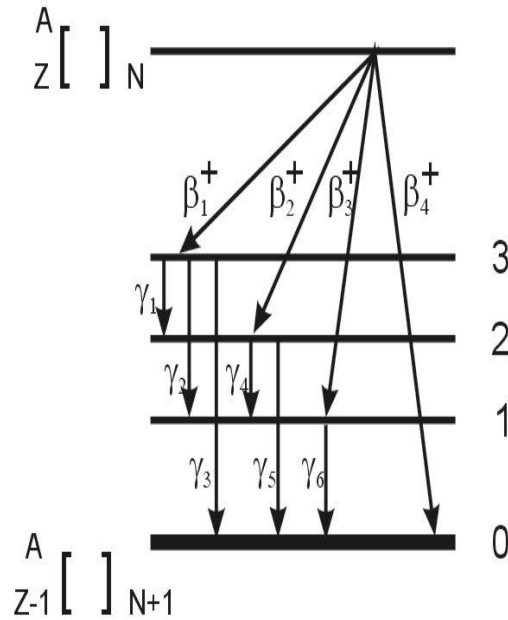
**Искусственные** радионуклиды получают на ядерных реакторах и ускорителях заряженных частиц в результате разнообразных ядерных реакций.

Образование радиоактивных ядер происходит в результате взаимодействий стабильных ядер с ядерными частицами: нейтронами, протонами, ядрами других атомов, реже с квантами  $\gamma$ -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.

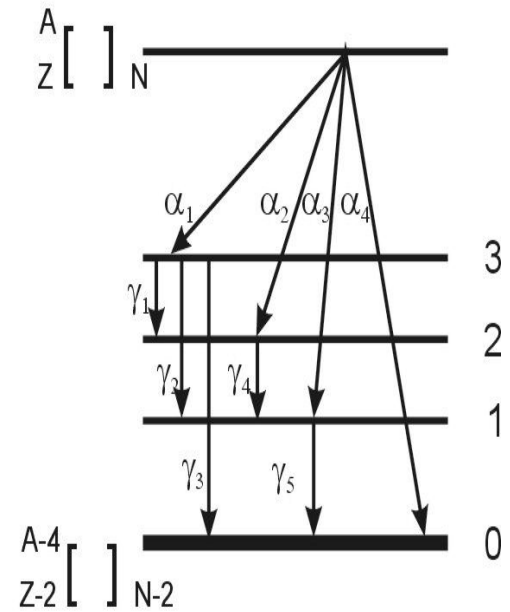
# Схемы распада радиоактивных ядер



$\beta^-$  распад



$\beta^+$  распад  
(позитронный распад)



$\alpha$  распад

$p^+$  – протон,  $n$  – нейтрон,  $\nu$  – нейтрино,  $\gamma$  – гамма излучение



## Радиоактивность и закон радиоактивного распада

**Радиоактивный распад явление статистическое.** Вероятность распада ядер в единицу времени называют *постоянной распада*  $\lambda$ . Это означает, что из  $N$  одинаковых нестабильных ядер за единицу времени в среднем будет распадаться  $\lambda N$  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.**



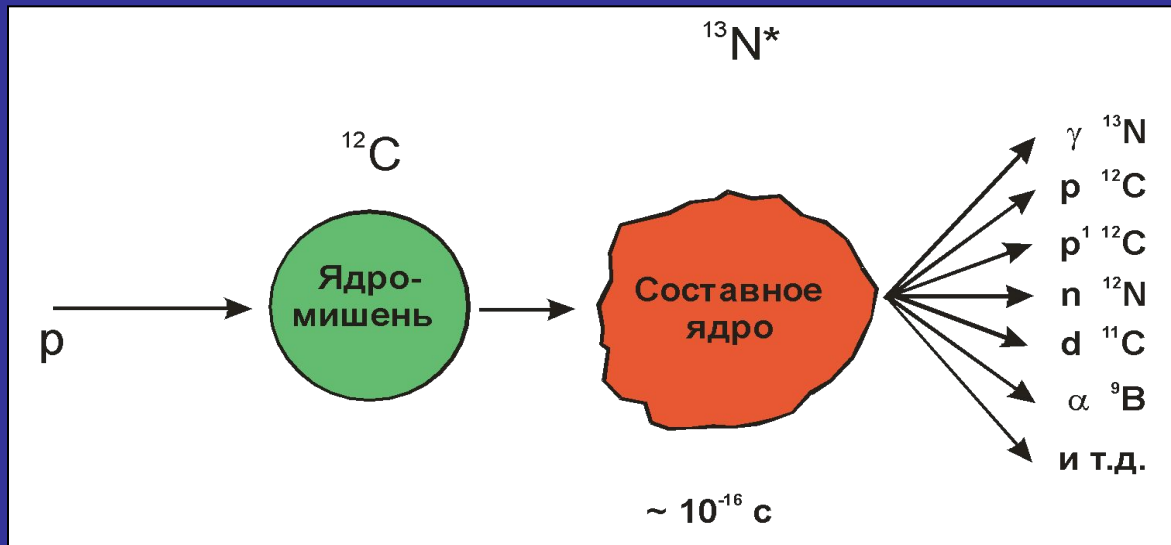
**Хильда Леви: 1909 -2003**

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,  $\alpha$ -частицы и т. д.) или жёсткими  $\gamma$ -лучами, а затем с помощью радиохимических процедур выделения определенных радионуклидов или средств измерения характеристического  $\gamma$ -излучения или совокупности того и другого определяют вид и активность образовавшихся в анализируемом образце радиоактивных изотопов.



Дейтрон (d) -  ${}^2_1\text{H}$

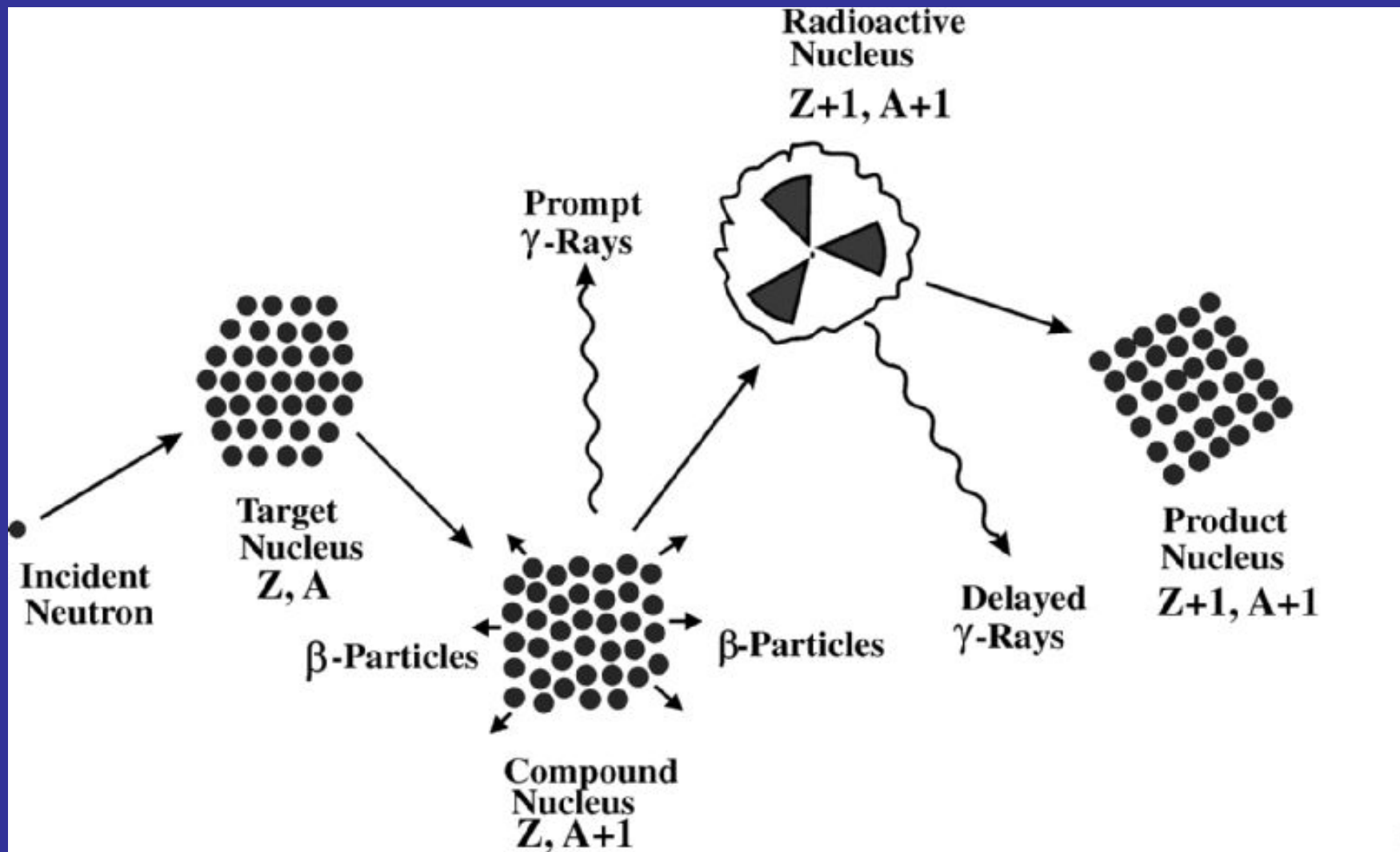
Тритон (t) -  ${}^3_1\text{H}$

Альфа частица ( $\alpha$ ) -  ${}^4_2\text{He}$

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

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

# 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;  $\sigma$  – сечение реакции;  $\Phi$  – 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  $\lambda_Y$ , 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:

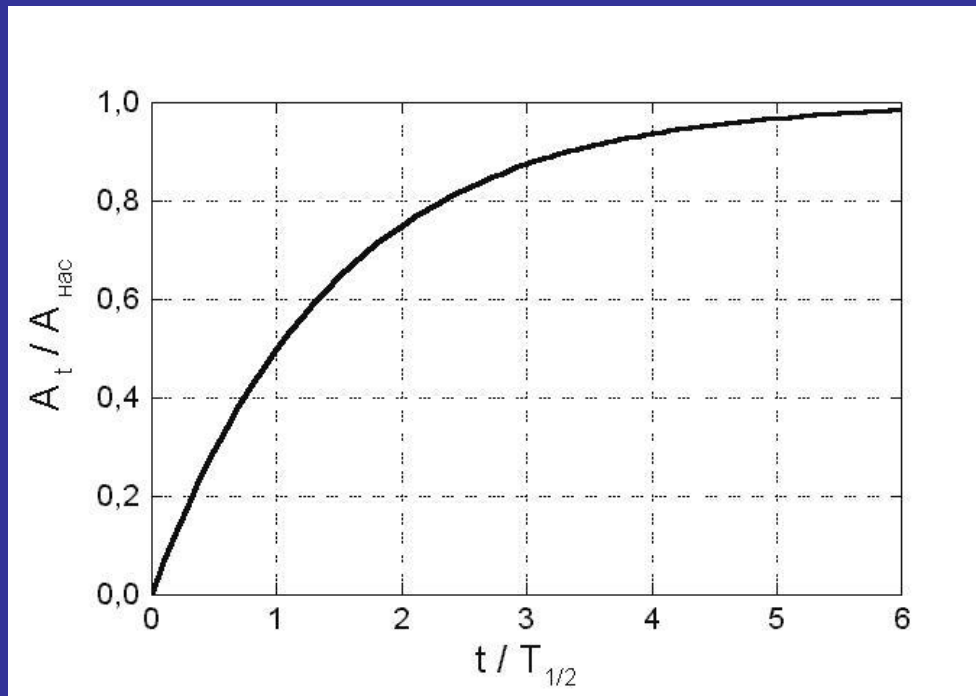
$$A_t = N_X \cdot \sigma \cdot \phi (1 - e^{-\lambda_Y t})$$

## Получение радионуклидов (продолжение)

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

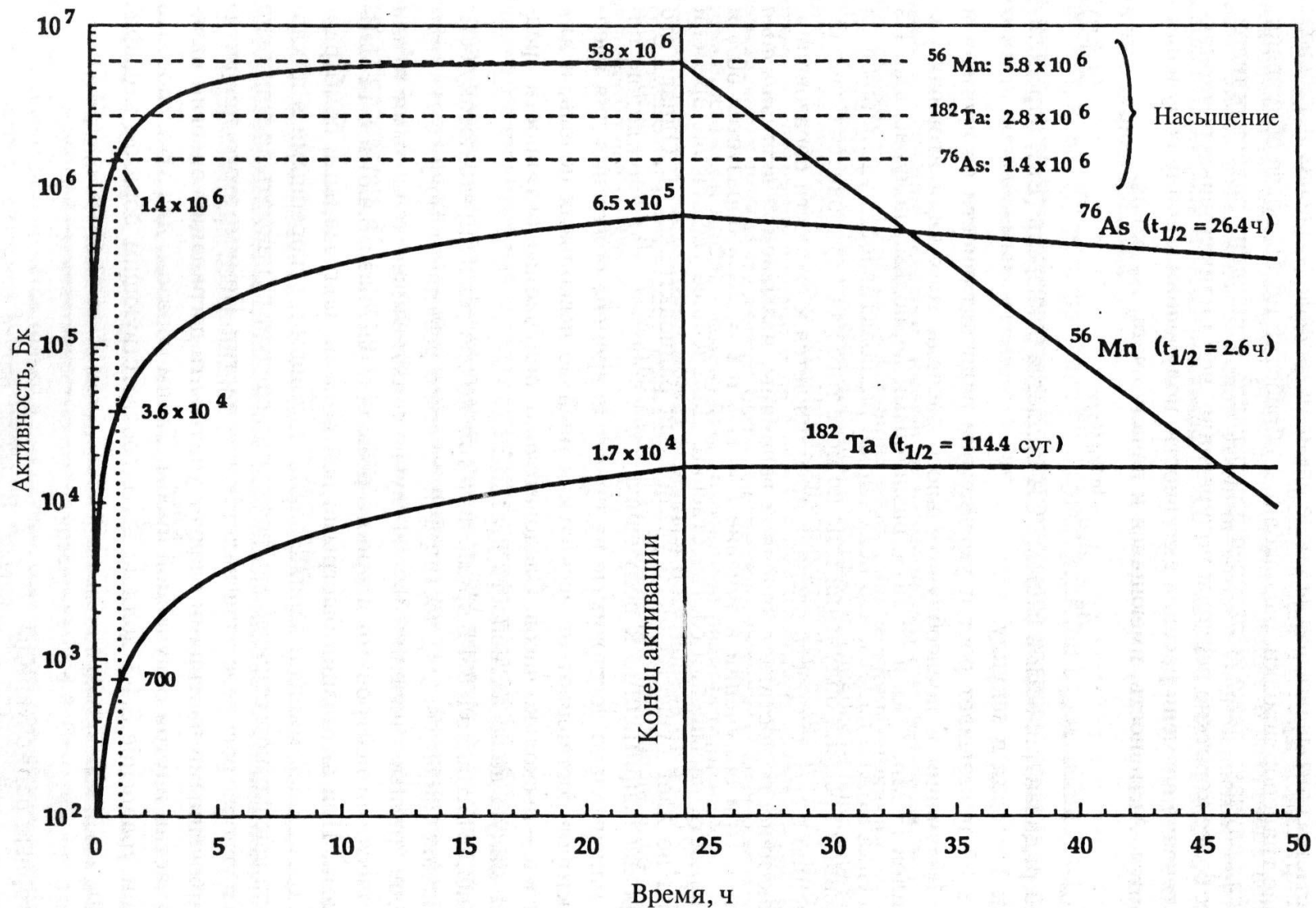
При  $t \rightarrow \infty$   $A_\infty = N_X \sigma \phi$   $A_\infty$  - активность насыщения ( $A_{\text{нас}}$ ), тогда

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



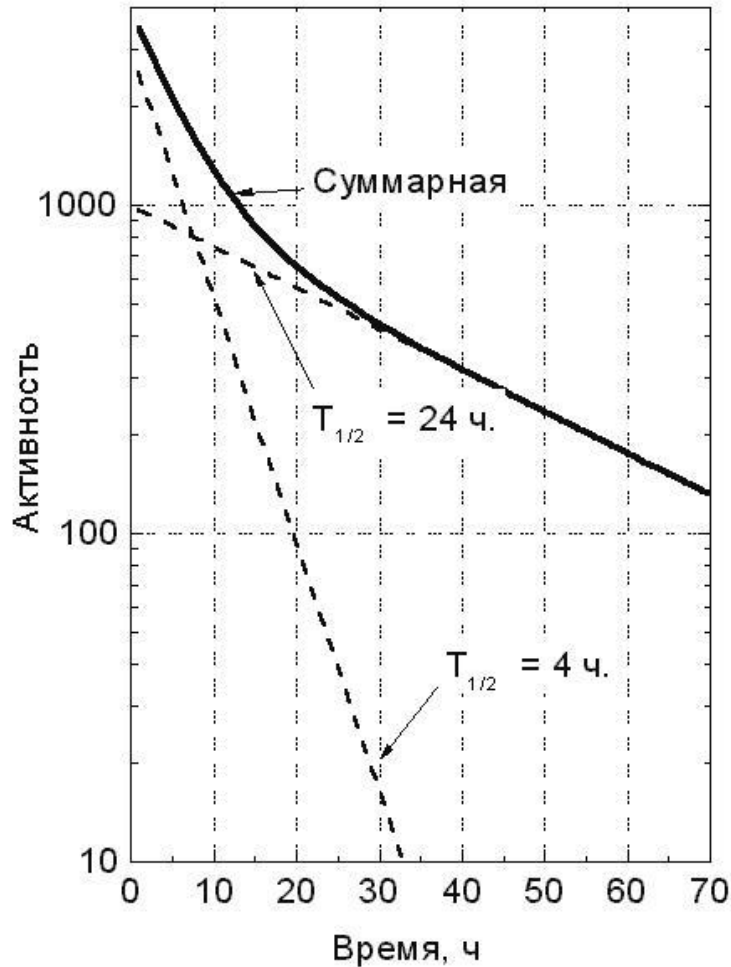
Возрастание активности радиоактивного нуклида  $A_t / A_{\text{нас}}$  как функция времени облучения  $t / T_{1/2}$ . После облучения в течение 4-х периодов полураспада наводится активность, составляющая около 94% от активности насыщения.

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:  
 $^{56}\text{Mn}$  ( $t_{1/2} = 2.6 \text{ ч}$ ,  $\sigma = 13,6 \text{ барн}$ );  $^{76}\text{As}$  ( $t_{1/2} = 26.4 \text{ ч}$ ,  $\sigma = 4,3 \text{ барн}$ );  
 $^{182}\text{Ta}$  ( $t_{1/2} = 114.4 \text{ сут}$ ,  $\sigma = 21 \text{ барн}$ )





## Количественный активационный анализ

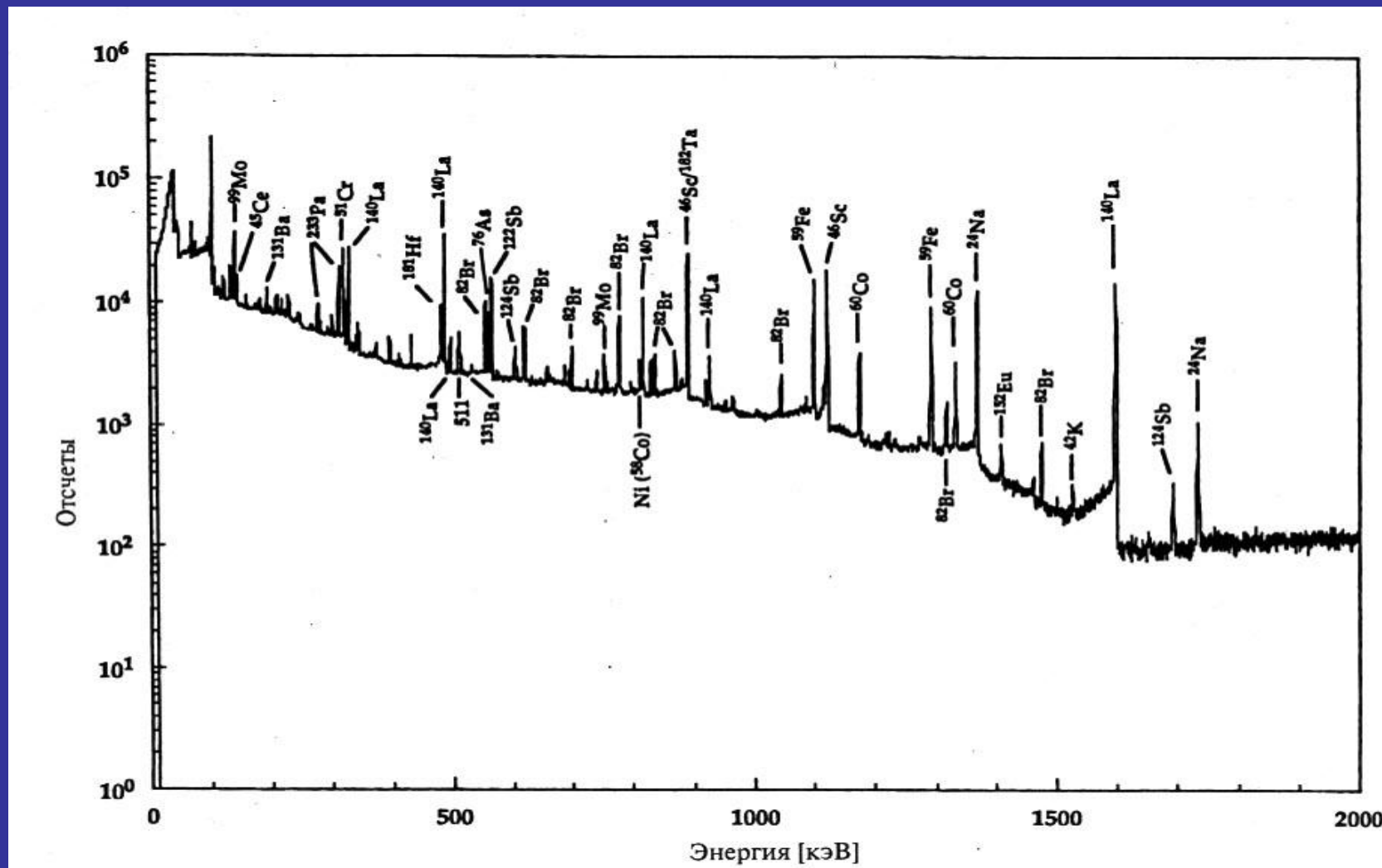


Количественный активационный анализ может быть выполнен абсолютным (безэталонным) или относительным способом.

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

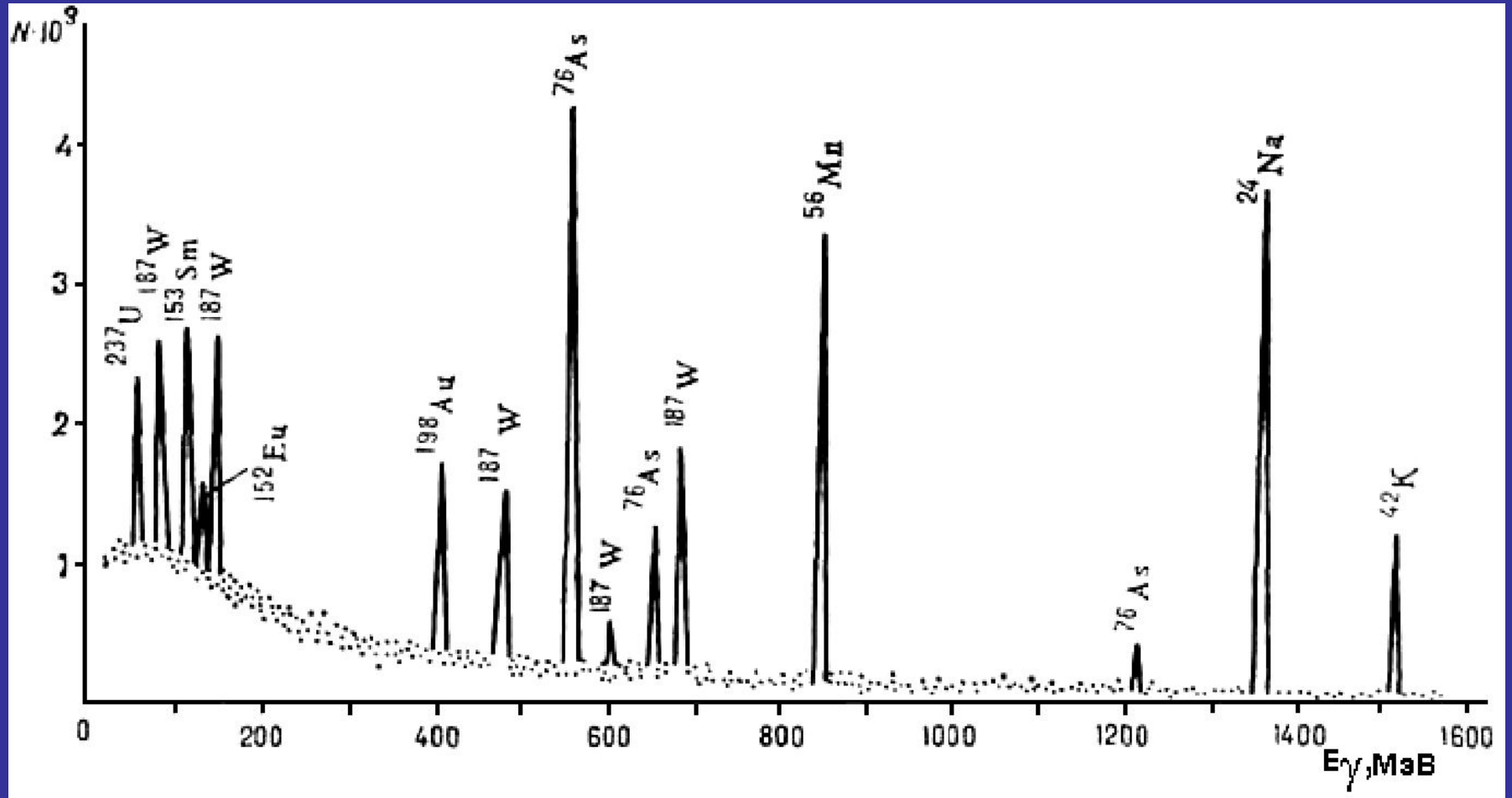
Более предпочтительна схема, когда одновременно облучается образец с неизвестным содержанием и эталонный образец.

# Гамма-спектроскопия в активационном анализе



Гамма-спектр высокочистого графита облученного нейтронами

# Идентификация элементов и их количественный анализ по спектру $\gamma$ -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,  $\nu$  — квантовый выход излучения,  $\varepsilon$  — эффективность регистрации излучения данного вида,  $t_{изм}$  — время измерения.

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

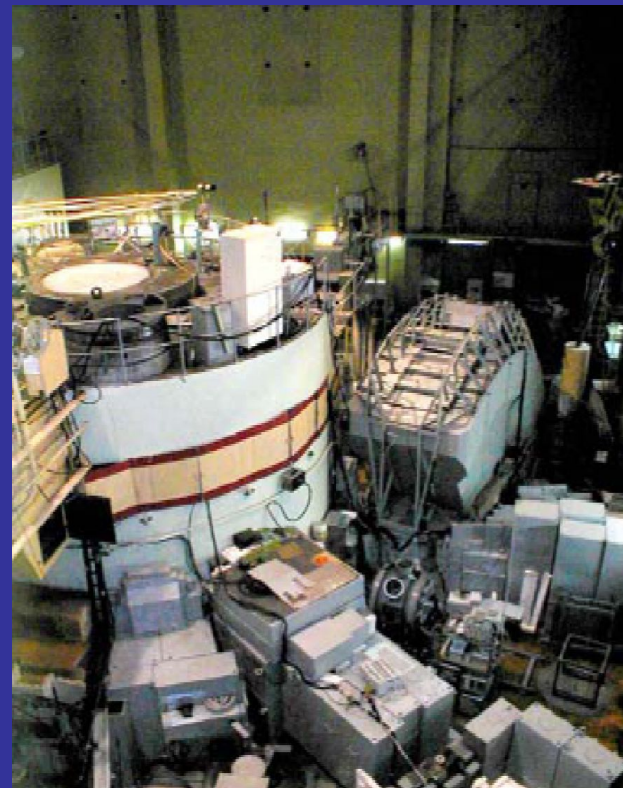
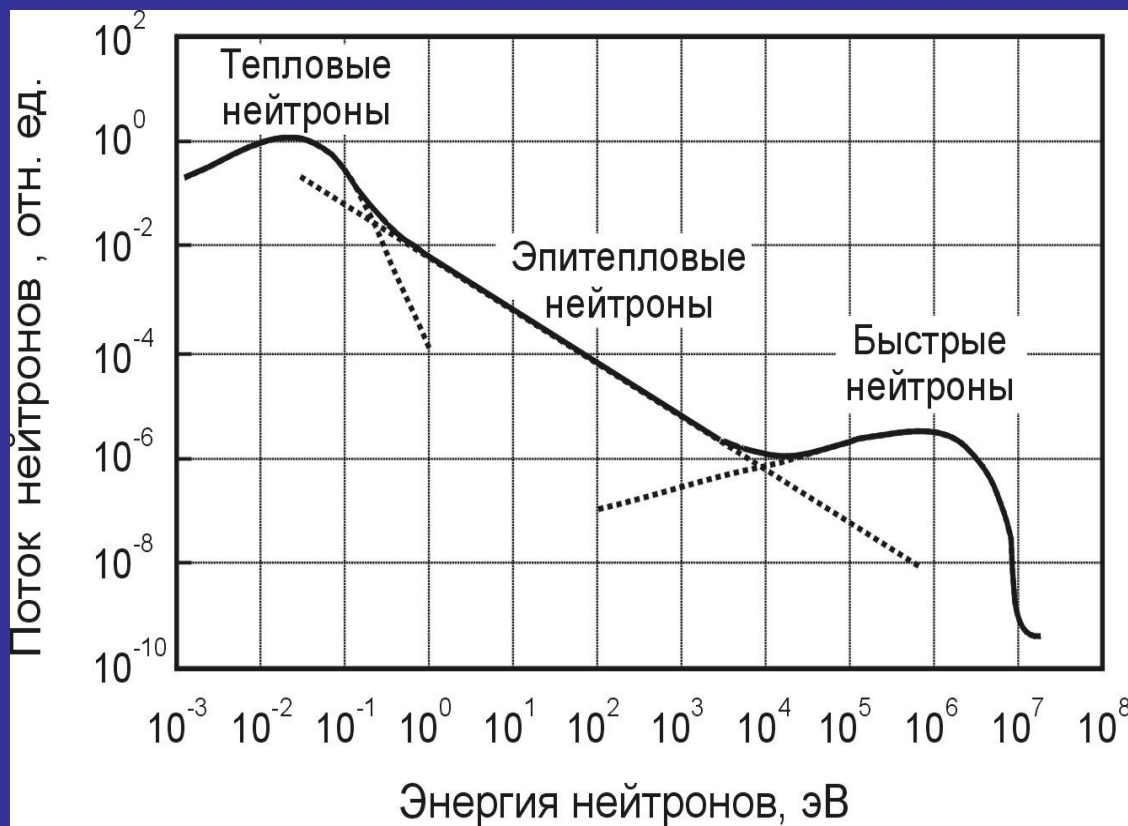
Существуют два основных метода идентификации – инструментальный (спектрометрический) и радиохимический.

**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 ( $\beta$ - и  $\gamma$ -активности), снимают энергетический спектр  $\gamma$ -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 $\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$
<b>Нейтроны</b>				
Ядерный реактор	Деление	Спектр деления	$(n, \gamma)$	Высокий $10^{12}-10^{15}$
Генератор нейтронов	${}^3\text{T}(d,n){}^4\text{He}$	14 МэВ	$(n,p), (n,\alpha), (n,2n)$	Средний $10^8-10^{10}$
Циклотрон	$d + \text{Be} \rightarrow n$	Переменный спектр	$(n,p), (n,\alpha), (n,2n)$	Высокий $10^{10}-10^{12}$
<b>Заряженные частицы</b>				
$\tau = p, d, t, {}^3\text{He}, \alpha$				
Циклотрон	Ускорение	Переменный спектр	$(\tau, n), (\tau, 2n)$	Высокий $10^{13}-10^{14}$
Линейный ускоритель			$(\tau, p), (\tau, \alpha),$	
<b>ФОТОНЫ</b>				
Электронный ускоритель	Образование тормозного излучения	Переменный спектр	$(\gamma, n), (\gamma, p)$	Высокий $10^{13}$

# Типичный спектр нейтронов ядерного реактора



## Радиоизотопные (ампульные) источники нейтронов

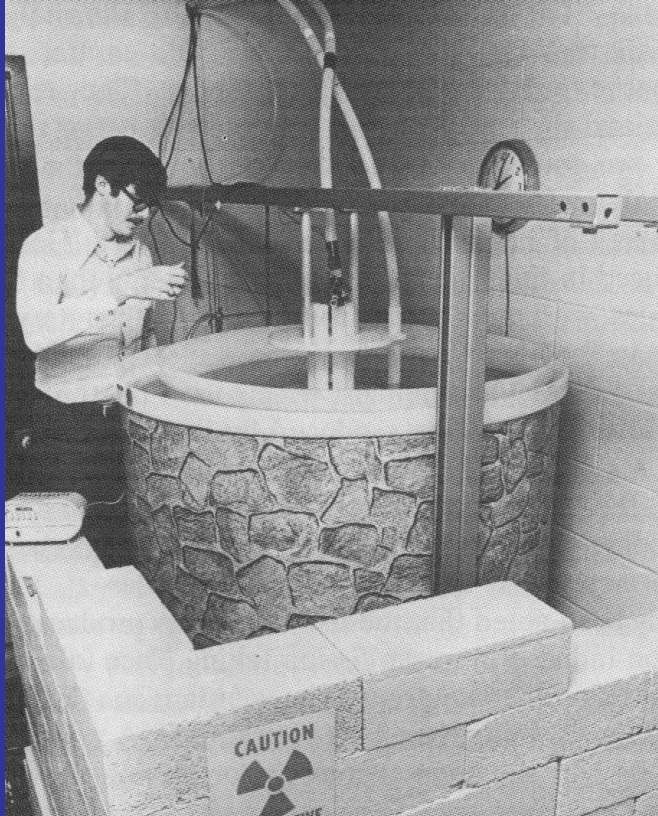
Реакция в источнике	Период полураспада	Средняя энергия нейтронов (МэВ)	Выход нейтронов
<b>Фотоядерные реакции</b>			
$^{88}\text{Y} \text{ с } ^9\text{Be}$	106,6 дн.	0,16	$1 \times 10^5$
$^{124}\text{Sb} \text{ с } ^9\text{Be}$	60,2 дн.	0,02	
<b>Альфа излучатели (<math>\alpha, n</math>)</b>			
$^{239}\text{Pu} \text{ с } ^9\text{Be}$	$2,4 \times 10^4$ 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	$2,2 \times 10^6$
<b>Спонтанный распад</b>			
$^{252}\text{Cf}$	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  $^9\text{Be}(\gamma, n)^8\text{Be}$ .

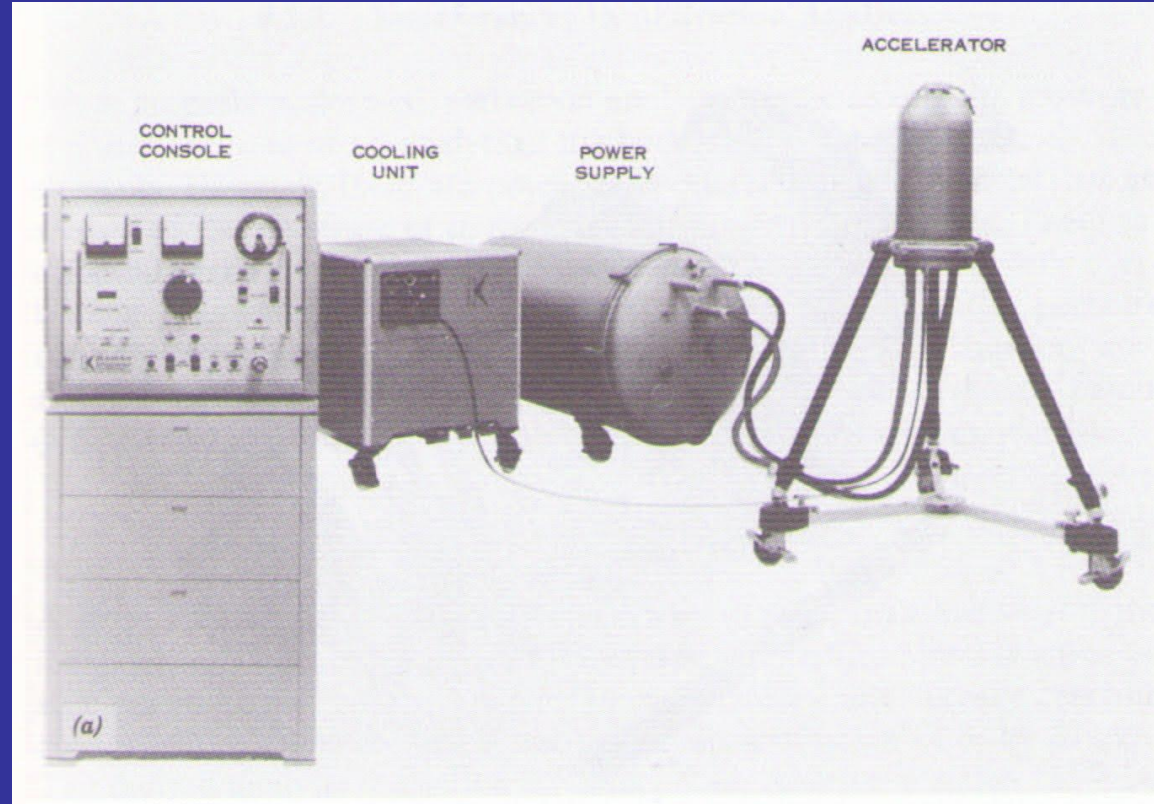
Нейтронный источник, использующий **реакции ( $\alpha, n$ )**, должен содержать альфа-источник и легкий изотоп (Li, Be, B) на котором происходит реакция ( $\alpha, n$ ). Использование легких изотопов связано с тем, что энергия альфа-частиц должна быть больше высоты кулоновского барьера. Нейтроны образуются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



## Установка для облучения нейтронным источником $^{252}\text{Cf}$



## 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:

