

ХФТИ 87-28

Ордена Ленина и ордена Октябрьской Революции
Харьковский физико-технический
институт АН УССР

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ
АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ
С ПОМОЩЬЮ (n, n') РЕАКЦИИ
Диссертация

Москва-ЦНИИатоминформ-1987

УДК 621.039

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ С ПОМОЩЬЮ (p,n) -РЕАКЦИЙ: Препринт ХФТИ 87-26/ П.Н.Выглов, К.С.Гончаров, В.А.Кузьменко, С.Д.Лавриненко, Н.Н.Пилипенко, В.В.Ремаев. - Харьков: ХФТИ АН УССР, 1987. - 10 с.

Исследована возможность проведения многоэлементного анализа примесей с $Z = 16 \dots 50$ при использовании (p,n) -реакций. Разработана программа комплексной обработки γ -спектров, получаемых с помощью полупроводниковых γ -спектрометров. По описанному методу были проанализированы образцы ванадия, ниобия, гафния и тантала.

Рис. 3. табл. 2, список лит. - 4 назв.

© Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований по атомной науке и технике (ЦНИИатоминформ), 1987.

Контроль чистоты и определение элементного состава примесей в металлах, особенно в химически активных, является сложной задачей. Активационный метод, основанный на использовании различных ядерных реакций, не только дополняет традиционные способы анализа материалов, но и обладает рядом полезных особенностей: возможностью неразрушаемого (инструментального) анализа, независимостью результатов от химического состояния примесей, возможностью одновременного определения примесей нескольких химических элементов и, наконец, активационный анализ позволяет определять относительное содержание примесей в исследуемом материале без применения эталонных образцов (стандартов).

В настоящей работе исследована возможность проведения многоэлементного анализа примесей с $Z = 16 \dots 50$ на пучке протонов с энергией 9,1 МэВ и были использованы результаты исследований, выполненных и опубликованных ранее [1]. В этой статье описана методика измерений, приведены значения абсолютных выходов γ -лучей, связанных с активацией протонами различных химических элементов, а также обсуждаются возможности анализа легких элементов (C, N и O).

Данная работа иллюстрирует возможности активационного метода, основанного на использовании экспериментально измеренных выходов ядерных реакций, для одновременного определения примесей многих элементов.

Конкретно, задача заключалась в анализе примесей 19 элементов (от S до Cd) в нескольких партиях V, Nb, Hf, и Ta. В методике, основанной на сравнении активностей исследуемых образцов и образцов с известным химическим составом, для проведения таких измерений потребовалось бы несколько десятков аттестованных стандартов и соответствующее количество дополнительных облучений на ускорителе с последующим анализом наведенных активностей.

С помощью методики, основанной на использовании абсолютных выходов наведенных γ -активностей, в принципе, можно в одном измерении определить относительное содержание всех примесных элементов, обра-

зующих наблюдаемое γ -излучение. Проблема сводится к решению двух практических трудностей: из-за большого различия периодов полураспада наведенных активностей невозможно обеспечить в одном облучении оптимальные условия анализа для всех элементов; многоэлементному составу примесей будет соответствовать сложный характер γ -спектра, что может приводить к наложению характерных и наиболее удобных пиков γ -излучения от разных химических элементов.

В настоящей работе показано, что для анализа 19 примесей, для которых периоды полураспада активностей меняются от 4,2 мин до 118 дней, в образцах V, Nb, Hf и Ta с чувствительностью около $10^{-3}\%$ достаточно двух облучений длительностью $t_1 = 10 \dots 20$ мин, для активностей с $T_{1/2} \leq 2$ ч и длительностью $t_1 = 1 \dots 3$ ч для $T_{1/2} > 2$ ч. При более конкретной (или узкой) формулировке задачи режим облучения может быть выбран более оптимально и тем самым понижена предельная чувствительность обнаружения заданных примесей.

Вторая проблема решается тем успешней, чем лучше энергетическое разрешение используемого γ -спектрометра. Поэтому многоэлементный активационный анализ предполагает применение полупроводникового Ge(Li)-спектрометра. Кроме того для повышения надежности идентификации γ -линий и определения их интенсивностей мы использовали при обработке γ -спектров всю доступную информацию: наличие в спектре всех основных линий для данной активности с требуемым соотношением интенсивностей, а также в необходимых случаях контролировалась скорость распада данного радионуклида. С этой целью измерения наведенной активности проводилось не менее чем на двух временных отрезках.

Относительное весовое содержание примесей в образцах V, Nb и Hf определялось по соотношению интенсивностей γ -излучения, связанного с активацией этих элементов и соответствующих примесей. При облучении протонами Ta не образуется достаточно интенсивного γ -излучения, поэтому в данном случае содержание примесей измерялось по соотношению интенсивностей γ -излучения и интегрального потока протонов, упавших на исследуемый образец. Методика этих измерений и формулы для расчета концентрации примесей подробно описаны в работе [1].

После облучения образца на ускорителе протонов спектры наведенного γ -излучения измерялись с помощью полупроводникового спектрометра и многоканального анализатора импульсов. Полученные на анализаторе спектры обрабатывались на мини-ЭВМ СМ-4 или "Электроника 100-25" по разработанной нами программе, рис. 1.

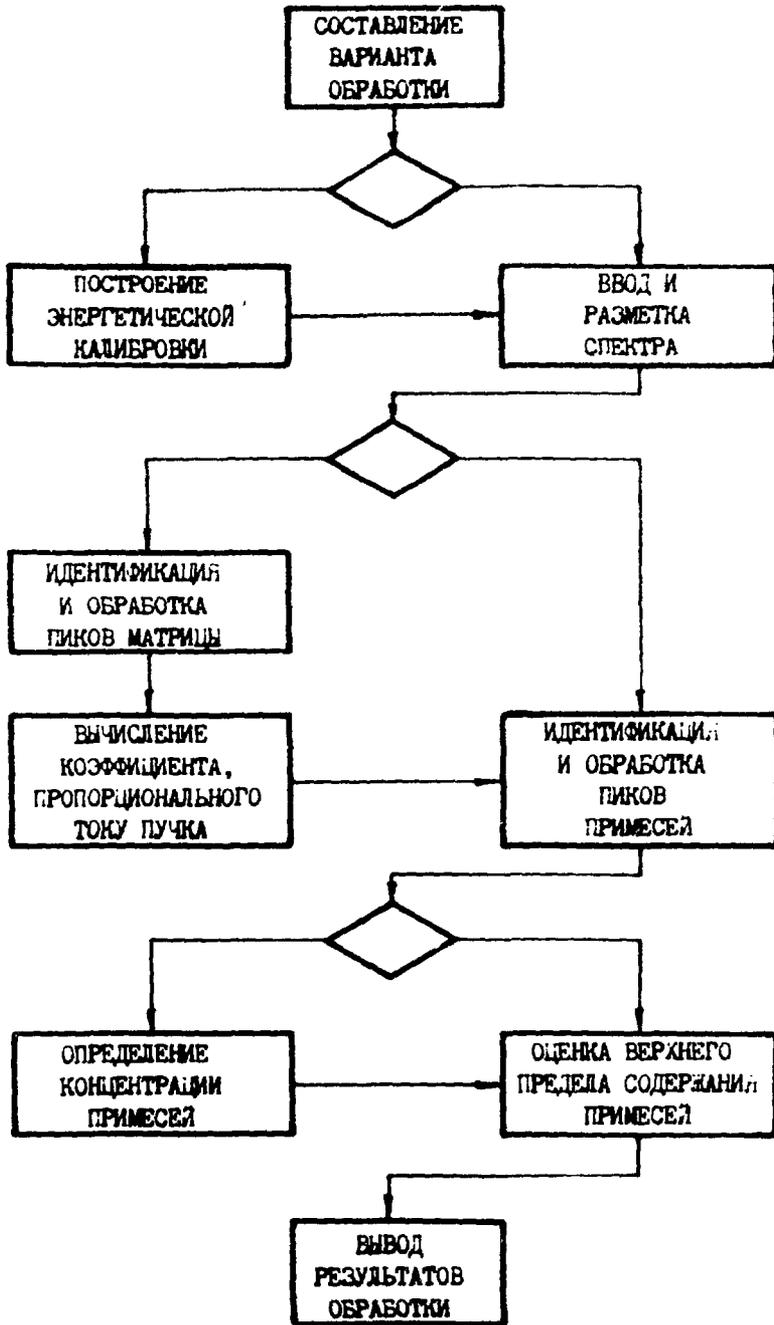


Рис. 1. Блок-схема программы обработки данных

С помощью указанной программы осуществлялся поиск и идентификация пиков в спектре γ -лучей для каждого из заданных примесных элементов. Если соответствующие пики обнаруживались в измеренном спектре, вычислялось относительное содержание данного элемента и соответствующая погрешность определения. В противном случае, производилась оценка верхнего предела содержания примеси с учетом фоновых условий в месте расположения γ -линии этого элемента. Выходы γ -лучей из толстых мишеней и их энергии, а также тормозные способности всех рассмотренных химических элементов для протонов были занесены на магнитный диск (МД) ЭВМ.

При работе программа настраивалась на определенный вариант. Составление требуемого варианта производилось в режиме диалога оператор-машина. Параметры составленного варианта записывались на МД и использовались программой во время ее работы.

Энергии пиков определялись по калибровочным кривым, построение которых выполнялось программой. Калибровочные кривые аппроксимировались полиномом второй степени с параметрами, полученными методом наименьших квадратов.

Спектр, предназначенный для обработки, вводился с перфоленты или считывался с МД в оперативную память машины и подготавливался к обработке. В зависимости от составленного варианта подгонка спектра к обработке, включающая разметку спектра с целью задания интервалов обработки и начального приближения местонахождения пиков, выполнялась автоматически или вручную. В последнем случае эти данные вводились с клавиатуры. При автоматическом выполнении разметки спектров после определения местоположений пиков выбирались интервалы обработки размерами не более 200 каналов и содержащие не более 10 перекрывающихся пиков. Пики считались перекрывающимися при расстоянии между их максимумами меньшем величины $10\tilde{\sigma}$ ($\tilde{\sigma}$ - дисперсия пика).

Идентификация пиков осуществлялась путем сравнения их энергий с табличными значениями энергий γ -линий тех радиоизотопов, которые образуются в (p,n) -реакциях и для которых были измерены абсолютные выходы γ -лучей.

Для описания формы одиночного пика в спектре было выбрано аналитическое представление формы линии, предложенное в работе [2] и апробированное ранее [3]. Обработка пиков сводилась к определению их местоположения, амплитуды и параметров квадратичного фона, с помощью которых наилучшим образом описывался интервал обработки на экспериментальном спектре. Подгонка параметров осуществлялась методом линеаризации

функционала с помощью программы "FUMILI" [4], адаптированной для мини-ЭВМ. После выполнения подгонки производились вычисления площадей пиков и их ошибок. Полученные площади корректировались на величину эффективности регистрации для одной из трех стандартных геометрий измерения и использовались при вычислении содержания примесей.

После обработки γ -линий, относящихся к наведенным на элемент матрицы активностям, производились вычисления коэффициентов, пропорциональных току пучка, которые усреднялись по всем обработанным γ -пикам матрицы. В случае, когда на матрице не образуются достаточно интенсивные γ -активности, для определения этого коэффициента производились измерения тока пучка протонов и коэффициента просчета регистрирующей аппаратуры. Коэффициент, пропорциональный току пучка, использовался при вычислении концентрации примесей и при проведении оценки верхнего предела их содержания.

Вычисление концентрации примесей в образце проводилось по формулам, приведенным в работе [1]. Конечный результат для данного элемента получался путем усреднения по всем обработанным γ -линиям каждого изотопа.

Оценка верхнего предела содержания примесей в образце выполнялась либо в случае, когда в спектре не были обнаружены γ -линии искомого элемента, либо, когда обнаруживалась лишь часть γ -линий данного элемента при условии, что они не являются самыми интенсивными. В обоих случаях производилась оценка площади возможного ненаблюдаемого пика

$$N_{\gamma} = 3 \sqrt{N_{\text{ф}}},$$

где N_{γ} - оцененная площадь пика; $N_{\text{ф}}$ - площадь фона под ожидаемым пиком. Оценки выполнялись для всех γ -линий каждого из изотопов; конечный результат определяла оценка только той γ -линии, для которой при данных условиях имела место самая высокая чувствительность.

В процессе обработки все промежуточные результаты отображались на видеотерминале, а те, которые могли быть использованы при повторной обработке или обработке спектров, не требующих перестройки программы, записывались на МД. Конечные результаты выводились на устройство печати, записывались на МД для использования другими программами и для удобства оператора отображались на экране видеотерминала. Время обработки спектров, вид которых приведен на рис. 2 и 3, составляло около 10 мин.

В табл. I перечислены элементы, примеси которых анализировались в настоящей работе и приведены основные характеристики использованных активностей. Результаты измерения примесей этих элементов на одном из образцов V , Nb , Ni и Ta показаны в табл. 2.

Активационные характеристики примесных элементов

Элемент	Реакция	$T_{1/2}$	E (МэВ)
S	$^{34}_S(p,n)^{34}Cl$	32 мин	0,146; I, 176; 2,127
Ca	$^{44}_{Ca}(p,n)^{44}Sc$	3,92 ч	I,157; I,499
Ti	$^{48}_{Ti}(p,n)^{48}V$	15,98 дней	0,984; I,312
V	$^{51}_V(p,n)^{51}Cr$	27,7 дней	0,32
Cr	$^{52}_{Cr}(p,n)^{52m}Mn$	21,1 мин	0,378; I,434
Fe	$^{56}_{Fe}(p,n)^{56}Co$	78,8 дней	0,347; I,038; I,238
Ni	$^{60}_{Ni}(p,n)^{60}Cu$	23,4 мин	0,826; I,332; I,792
Cu	$^{63}_{Cu}(p,n)^{63}Zn$	38,1 мин	0,670; 0,962
Zn	$^{66}_{Zn}(p,n)^{66}Ga$	9,4 ч	0,838; I,039
Ga	$^{69}_{Ga}(p,n)^{69}Ge$	39 ч	0,318; 0,574; 0,872; I,106
Ge	$^{70}_{Ge}(p,n)^{70}As$	53 мин	0,175; 0,252; 0,595; 0,668; I,040
As	$^{75}_{As}(p,n)^{75}Se$	118,5 дней	0,121; 0,136; 0,265
Se	$^{77}_{Se}(p,n)^{77m}Br$	4,3 мин	0,106
Rb	$^{85}_{Rb}(p,n)^{85m}Sr$	58 мин	0,151; 0,235
Y	$^{89}_Y(p,n)^{89m}Zr$	4,18 мин	0,588
Zr	$^{90}_{Zr}(p,n)^{90}Nb$	14,6 ч	0,141; I,129
Nb	$^{93}_{Nb}(p,n)^{93m}Mo$	6,9 ч	0,263; 0,685; I,477
Mo	$^{95}_{Mo}(p,n)^{95}Tc$	20 ч	0,766
Cd	$^{110}_{Cd}(p,n)^{110}In$	69 мин	0,658

Таблица 2

Содержание примесей в образцах V, Nb, Hf и Ta (мас.%)

Примесь	V	Nb	Hf	Ta
S	$\leq 2 \cdot 10^{-2}$	$\leq 5 \cdot 10^{-2}$	$\leq 5 \cdot 10^{-2}$	$\leq 5 \cdot 10^{-3}$
Ca	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$	$\leq 3 \cdot 10^{-2}$	$\leq 0,1$	$\leq 5 \cdot 10^{-4}$
Ti	$(2,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	$\leq 5 \cdot 10^{-4}$	$\leq 6 \cdot 10^{-4}$	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$
V	—	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$	$\leq 3 \cdot 10^{-3}$	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$
Cz	$(4,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$	$(4,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Fe	$(0,21 \pm 0,03)$	$(4,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$	$\leq 7 \cdot 10^{-4}$	—
Ni	$(8,9 \pm 2,4) \cdot 10^{-3}$	$(5,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$	$(7,4 \pm 1,8) \cdot 10^{-2}$	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$
Cu	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$	$\leq 6 \cdot 10^{-3}$	$\leq 5 \cdot 10^{-3}$	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$
Zn	$\leq 8 \cdot 10^{-4}$	$\leq 7 \cdot 10^{-2}$	$\leq 9 \cdot 10^{-3}$	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$
Ga	$\leq 7 \cdot 10^{-4}$	$\leq 4 \cdot 10^{-3}$	$\leq 2 \cdot 10^{-3}$	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$
Ge	$\leq 3 \cdot 10^{-5}$	$\leq 2 \cdot 10^{-3}$	$\leq 2 \cdot 10^{-3}$	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$
As	$\leq 2 \cdot 10^{-2}$	$\leq 2 \cdot 10^{-3}$	$\leq 3 \cdot 10^{-3}$	$\leq 2 \cdot 10^{-3}$
Se	$\leq 7 \cdot 10^{-2}$	$\leq 5 \cdot 10^{-2}$	—	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$
Rb	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	—	—	$\leq 9 \cdot 10^{-5}$
Y	$\leq 4 \cdot 10^{-4}$	$\leq 4 \cdot 10^{-4}$	—	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$
Zz	$(7,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \pm 0,05$	$\leq 9 \cdot 10^{-5}$
Nb	$(5,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-2}$	—	$\leq 9 \cdot 10^{-2}$	$(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
Mo	$(7,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$	$\leq 9 \cdot 10^{-3}$	$\leq 1 \cdot 10^{-2}$	$(9,7 \pm 2,7) \cdot 10^{-4}$
Cd	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$	$\leq 6 \cdot 10^{-3}$	$\leq 8 \cdot 10^{-3}$	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$

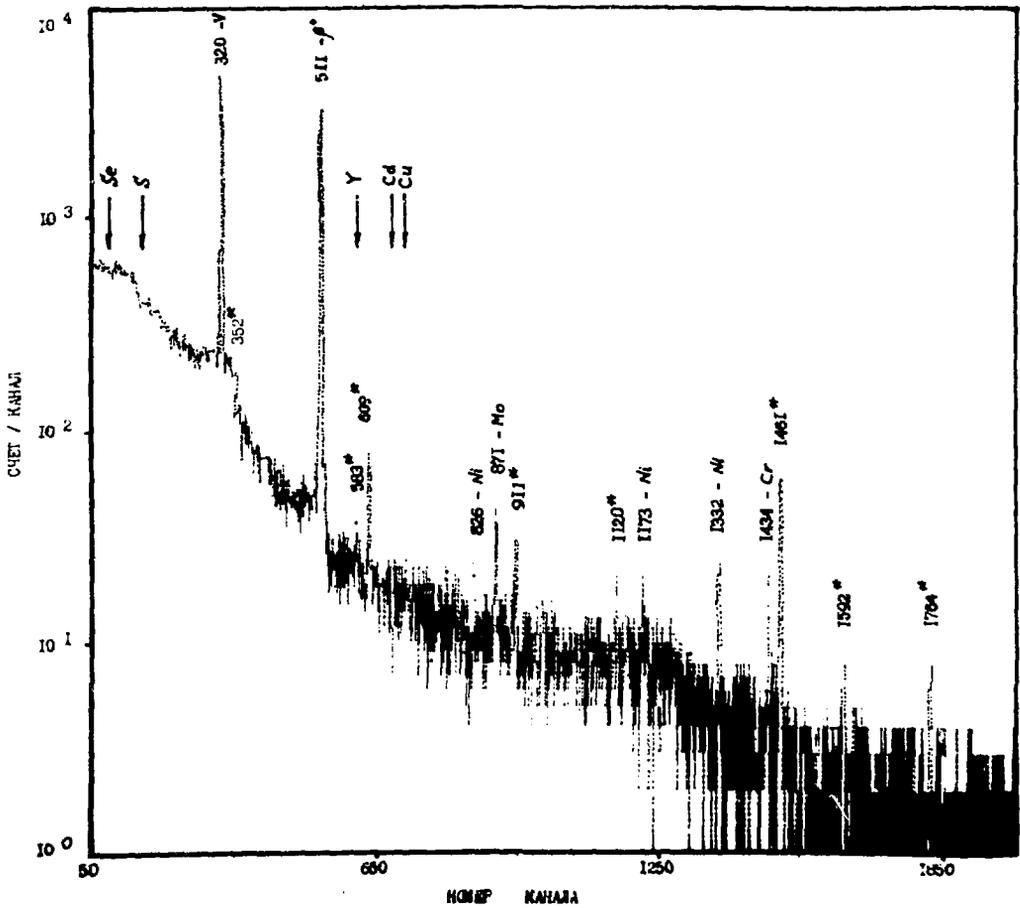


Рис.2. Спектр активностей, наведенных на образце ванадия:
 $t_{обл} = 10$ мин, $t_{охл} = 3$ мин, $t_{изм} = 30$ мин. (Звездочками обозна-
 чены γ -линии естественного радиоактивного фона)

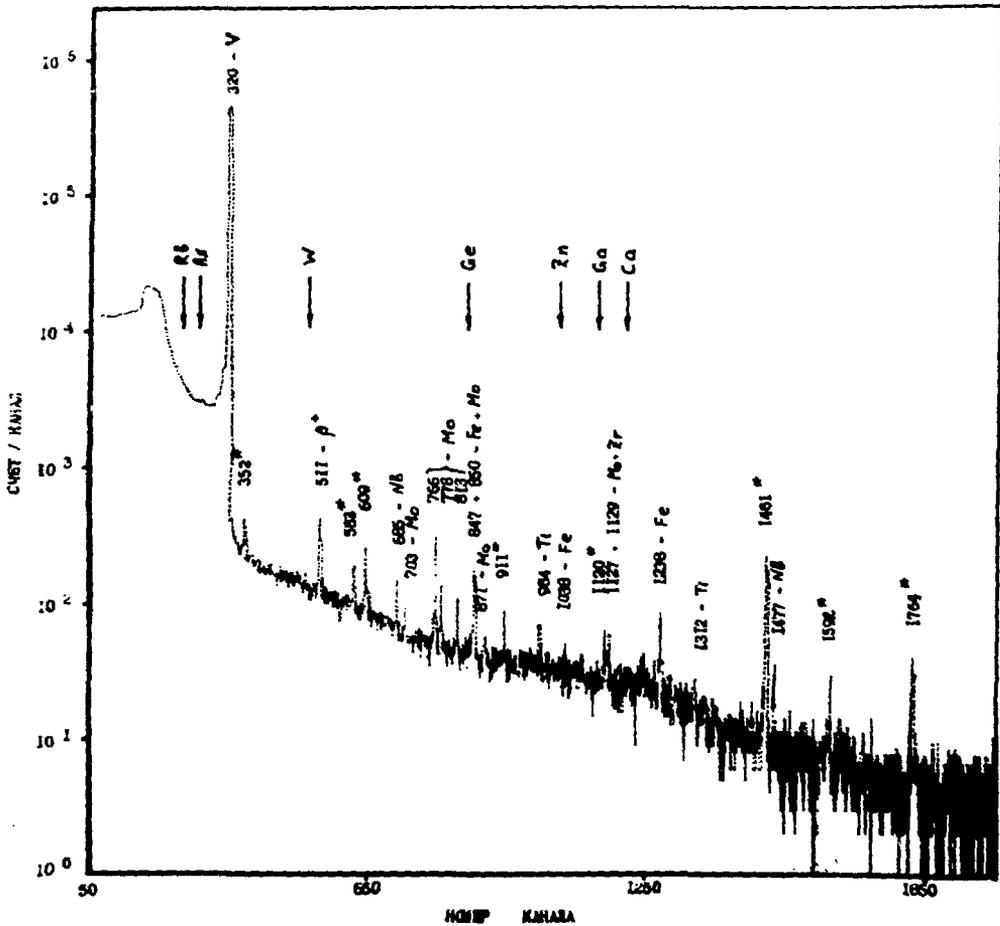


Рис.3. Спектр активностей, наведенных на образце ванадия: $t_{обс} = 6$ ч, $t_{охл} = 0,5$ ч, $t_{изм} = 2$ ч. (Звездочками обозначены γ -линии естественного радиоактивного фона)

На рис. 2 и 3 в качестве иллюстрации метода приведены спектры γ -излучения облученного образца ванадия. Цифрами над пиками указаны энергии (кэВ) γ -лучей, связанных с активацией основного металла и примесей, идентифицированных в процессе обработки. Стрелки относятся к элементам, примесь которых не была обнаружена в данном измерении и для которых определен только верхний предел возможного содержания. Стрелка в этом случае указывает место, где должен располагаться необнаруженный пик, а уровень фона в этом месте определяет предел обнаружения данного элемента.

Результаты настоящих исследований были использованы при отработке технологии получения чистых металлов V, Nb, Ni и Ta. Опыт этой работы показал, что с помощью активационного анализа на пучке протонов можно определить примесь нескольких десятков элементов за время 3...5 ч, включая облучение образца, измерение спектра и обработку данных. Методика может быть высоко автоматизирована на базе малых ЭЭМ. Чувствительность обнаружения зависит от материала матрицы, интенсивности пучка протонов и счетных характеристик спектрометра γ -излучения; в наших условиях она составляла 10^{-2} ... $10^{-4}\%$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьменко В.А., Ремаев В.В., Гончаров К.С. Активационный анализ на пучке протонов с энергией 9,1 МэВ: Препринт ХФТИ 84-24. - М.: ЦНИИатоминформ. - 1984. - 32 с.
2. Routti J.T., Prussin S.G. Photopeak Method for the Computer Analysis of Gamma-Ray Spectra from Semiconductor Detectors// Nucl. Instr. Meth. - 1969. - Vol. 72. - P. 125.
3. Гончаров К.С., Кузьменко В.А., Ремаев В.В. Полуавтоматическая программа обработки γ -спектров "Гамма-1" // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика высоких энергий и атомного ядра. - 1977. - Вып. I(18). - С. 52-56.
4. Сидлин Н.Н. Поиск максимума функции правдоподобия методом линеаризации// Статистические методы в экспериментальной физике/ Под ред. А.А.Тяпкина. М.: Атомиздат. - 1976. - С. 319

Петр Николаевич Выгов, Константин Сергеевич Гончаров,
Владимир Александрович Кузьменко, Сергей Дмитриевич Лавриненко,
Николай Николаевич Пилипенко, Вадим Валентинович Ремаев

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ С ПОМОЩЬЮ
(ρ, n)-РЕАКЦИЙ

Редактор, корректор А.И.Нагорная

Сдано в набор 17.10.86. Подписано в печать 05.03.87. Т-08880

Формат 60x84/16. Бум. писч. № 1. Оффсетн. печ. Усл.п.л. 0,9.

Уч.-изд.л. 0,5. Тираж 250. Заказ № 423. Цена 8 коп. Индекс 3624

Отпечатано в Харьковском ордена Ленина

и ордена Октябрьской Революции физико-техническом институте АН УССР
ЗІОІО8, Харьков, ул. Академическая, 1

8 коп.

Индекс 3624