

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Г. Бойд \*)

Поразительное развитие ядерной науки за последние полтора десятилетия привело к последствиям, имеющим важное значение для всех естественных наук. Аналитическая химия и, в частности, неорганический анализ особенно выиграли от этого развития. Наряду с другими стал возможен новый способ обнаружения загрязнений в различных материалах путём образования их искусственно радиоактивных изотопов. Этот оригинальный метод, который можно назвать «методом радиоактивационного анализа», или короче «активационным анализом», в силу исключительной чувствительности, достижимой при измерении радиоактивности, является, прежде всего, методом для обнаружения ничтожных примесей. Благодаря существованию отчётливых периодов полураспада искусственных изотопов и характерным свойствам испускаемых ими излучений этот метод в высшей степени свободен от мешающих влияний других элементов. Кроме того опасность загрязнения во время анализа, всегда существующая в обычных методах определения примесей, почти полностью отсутствует. Наконец, физическая основа этого метода оказывается достаточно широкой, поскольку явление искусственной радиоактивности широко распространено по всей периодической таблице. В настоящее время установлено существование более 700 радиоактивных изотопов всех известных 96 элементов, и число их увеличивается чуть ли не с каждым днём.

Со времени открытия искусственной радиоактивности в 1934 г. в литературе было описано несколько случаев применения методов активационного анализа. Повидимому, самыми ранними были работы Хевеши и Леви<sup>15</sup> и Сиборга и Ливингуда<sup>32</sup>. Первые авторы использовали сравнительно сильную активность, появляющуюся в диспрозии и европии при захвате медленных нейтронов, чтобы определить, в какой степени эти элементы присутствуют в составах

---

\*) G. E. Boyd, *Analytical chemistry*, 21, 335 (1949). Перевод с английского.

редких земель. Например, сравнение интенсивности отчётливого 2,4-часового периода диспрозия, появляющегося при облучении загрязнённых препаратов иттрия, с аналогичными интенсивностями смесей диспрозия—иттрия известного состава позволило определить количества диспрозия, меньшие 0,1%. Прямое определение концентрации европия порядка 1% в препарате гадолиния было осуществлено подобным же способом. Особая ценность этого метода состоит в том, что он позволяет избежать традиционных трудностей химического разделения, требующегося при применении обычных методов анализа редких земель. Своей работой на 36-дюймовом циклотроне Сиборг и Ливингуд показали, что после бомбардировки железа дейтеронами в 6,4 Мэв можно обнаружить в этом во всех других отношениях очень чистом железе крайне ничтожные примеси галлия. Приведённая авторами оценка концентрации примеси галлия порядка  $6 \cdot 10^{-6}$  была основана на предположении о величине сечения ядра галлия для быстрых дейтронов, казавшемся в то время вполне разумным.

В последнее время подобные исследования описаны Кингом и Гендерсоном<sup>20</sup>, которые обнаружили примеси меди в чистом серебре в количествах, не превышающих нескольких сотых долей процента; для этой цели использовалась реакция 16 Мэв  $\alpha$ -частиц с медью, приводящая к образованию радиогаллия:  $\text{Cu}^{63}(\alpha, n)9,4\text{-часовой Ga}^{66}$ . Саган и сотрудники<sup>30</sup>, используя 3 Мэв дейтроны, обнаружили присутствие следов натрия в алюминии при концентрации  $10^{-5}$ . Прекрасное подробное описание использования быстрых заряженных частиц для активационного анализа можно найти в сообщении Арденна и Бернгарда<sup>3</sup>, которые определяли количество углерода в стали с помощью дейтронов с энергией 0,8 Мэв от электростатического ускорителя. Была разработана методика очень быстрого определения углерода при концентрациях, меньших 0,05%.

Может казаться, что с помощью быстрых заряжённых частиц удаётся обнаружить меньшие количества примесей, чем в тех случаях, когда используются нейтроны, но на самом деле это не так. После появления, примерно 6 лет назад, ядерного котла химикам стали доступны потоки медленных нейтронов, в миллион раз превышающие по интенсивности имевшиеся в распоряжении Хевеши. В результате, начиная со второй половины 1943 г., анализ путём радиоактивации стал повседневным явлением при определении примесей как в чистых химических составах, так и в металлах и сплавах и даже в органических соединениях. Ценность метода особенно возросла при налаживании массового изготовления радиоэлементов для широкого распространения. В этом случае он применяется для определения степени чистоты материалов, используемых в котле, и также служит контролем при очищении этих материалов.

В литературе до сих пор приведено сравнительно мало примеров исключительной чувствительности методов, использующих ядерный котёл в качестве аналитического орудия. В некоторых случаях оказалось возможным определять примеси в количествах, уже не доступных обычному спектрохимическому анализу. Так, например, концентрации иридия, не превышающие  $10^{-9}$ , можно обнаружить в лучших продажных сортах чистой металлической платины. В связи с недавним использованием ионной обменной хроматографии для разделения редких земель<sup>19</sup> было доказано присутствие менее  $10^{-3}\%$  тулия в спектрохимически чистой полуторной окиси эрбия путём облучения образца в котле и выделения примесей редких земель. Позже Кларк и Оверман<sup>11</sup> в специальном исследовании, посвящённом методу активационного анализа, показали, что в образцах сверхчистой продажной водной окиси алюминия можно обнаружить примеси марганца в количествах, меньших  $6 \cdot 10^{-5}\%$ .

За последний год также сообщалось об использовании современных интенсивных источников медленных нейтронов для оценки микроколичеств галлия и палладия в метеоритах<sup>8</sup> и для анализа микросостава биологических тканей<sup>37</sup>.

Ряд соображений заставляет думать, что в конечном счёте метод активационного анализа найдёт широкое применение. Конечно, уже из приведённых выше примеров нетрудно заметить, что новый метод находится ещё в самом начале своего развития.

## ОСНОВЫ МЕТОДА

Подлежащий анализу образец облучается однородным потоком быстрых заряженных частиц или быстрых или медленных нейтронов до тех пор, пока не образуется измеримое количество радиоизотопа исследуемого элемента. Скорость увеличения числа радиоактивных атомов  $N^*$  со временем даётся хорошо известной формулой<sup>26</sup>

$$\frac{dN^*}{dt} = f\sigma_{\text{ак}} N - \lambda N^*, \quad (1)$$

которая после интегрирования даёт:

$$N^* = \frac{f\sigma_{\text{ак}} N}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}). \quad (2)$$

В этих уравнениях  $f$  обозначает поток бомбардируемых частиц, выраженный числом частиц, проходящих через квадратный сантиметр в секунду;  $\sigma_{\text{ак}}$  есть изотопное поперечное сечение рассматриваемой ядерной реакции и выражается числом квадратных сантиметров на атом мишени,  $N$  — число атомов мишени,  $\lambda$  обозначает постоянную радиоактивного распада и связана с периодом полураспада  $T_{1/2}$  соотношением  $\lambda = 0,693/T_{1/2}$ .

Активность  $A_t$ , определяемая числом распадов в единицу времени, при общем числе радиоактивных атомов  $N^*$ , образованных за время  $t$ , даётся выражением

$$A_t = \lambda N^* = f \sigma_{\text{ак}} N (1 - e^{-\lambda t}) = A_{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{0.693 t}{T_{1/2}}} \right). \quad (3)$$

В уравнении (3) произведение  $f \sigma_{\text{ак}} N$  можно считать равным активности насыщения  $A_{\infty}$ , поскольку оно, очевидно, выражает активность, получающуюся после бесконечно долгого облучения. Выражение в скобках можно назвать «фактором насыщения»  $S$ ; он принимает значения между нулём и единицей. Таким образом, для случая, описываемого уравнением (1), можно сказать, что активность в любой момент  $t$  даётся произведением активности насыщения на фактор насыщения.

Применимость приведённых выше уравнений будет определяться правильностью предположений, лежащих в основе их вывода. При выводе уравнения (1), например, предполагалось, что скорость образования радиоактивности, определяемая  $f \sigma_{\text{ак}} N$ , не меняется за время облучения. Такое условие с необходимостью предполагает, что не меняется со временем поток заряженных частиц или нейтронов, проходящих через образец. Далее предполагается, что средняя энергия частиц потока постоянна, так как поперечное сечение активации  $\sigma_{\text{ак}}$ , вообще говоря, является функцией этой энергии и будет постоянно только при постоянной энергии. Наконец, первоначальное число атомов мишени не должно заметно уменьшаться в результате происходящей ядерной реакции. Это последнее обстоятельство зависит от величины  $f$  и  $\sigma_{\text{ак}}$ , произведение которых, к счастью, почти никогда не достигает таких значений, которые заставили бы учитывать это новое осложнение. Если все вышеупомянутые условия выполнены, то уравнения (1) — (3) описывают увеличение числа радиоактивных атомов определённого типа вплоть до момента окончания бомбардировки  $t$ . В дальнейшем образованная таким способом активность  $A_t$  будет уменьшаться с характерным периодом полураспада так, что количество радиоактивности в образце  $A_{t'}$  в момент  $t'$  после окончания бомбардировки будет определяться уравнением

$$A_{t'} = A_t e^{-\lambda t'} = A_{\infty} e^{-\lambda t'} (1 - e^{-\lambda t}). \quad (4)$$

В некоторых случаях распад приводит не к образованию устойчивого атома, а к образованию дочернего радиоактивного изотопа. Если период распада дочернего атома значительно меньше периода первоначального радиоактивного атома, то будет наблюдаться уменьшение полной активности непосредственно после окончания бомбардировки. Количественное рассмотрение этого и других типов цепных процессов можно найти в известной книге Резерфорда, Чадвика и Эллиса<sup>29</sup>.

Можно облегчить обсуждение факторов, определяющих чувствительность метода активационного анализа, если писать уравнение (3) в виде:

масса элемента естественного изотопного состава (в граммах) равна

$$\frac{A_t M}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot f \cdot \sigma_{\text{ак}} \left( 1 - e^{-\frac{0,693 t}{T_{1/2}}} \right) \theta}, \quad (5)$$

где  $M$  — химический атомный вес искомого элемента,  $\theta$  — концентрация изотопа мишени в природном элементе; значение остальных символов — то же, что и выше. Чтобы обнаружить очень малое количество данного элемента, необходимо, согласно уравнению (5), чтобы поток и поперечное сечение активации были велики, чтобы образованный радиоэлемент имел короткий период распада, и, наконец, желательно, чтобы элемент содержал в возможно большем количестве активируемый изотоп и чтобы атомный вес его был невелик.

В каждом конкретном случае чувствительность также определяется природой излучений, испускаемых при распаде радиоизотопа, и условиями, в которых проводятся их измерения. Так, например, число  $\beta$ -частиц, зарегистрированных счётчиком Гейгера-Мюллера в единицу времени  $C^\beta$ , может быть связано с числом частиц, испускаемых в единицу времени  $A_t^\beta$ , уравнением

$$C^\beta = A_t^\beta \varepsilon \frac{G}{100} \cdot f_a \cdot f_s, \quad (6a)$$

$$\frac{C^\beta}{A_t^\beta} = Y, \quad (6b)$$

где  $\varepsilon$  — эффективность детектора (счётчика) измеряемого излучения, т. е. вероятность, что частица или квант образует в нём необходимую ионизацию;  $G$  — геометрический фактор, а именно телесный угол, вырезаемый чувствительным объёмом детектора, причём источник находится в вершине;  $f_a$  — фактор поглощения, учитывающий поглощение излучений в стенке детектора, в воздухе между источником и детектором, в самом образце и т. д.;  $f_s$  — фактор рассеяния, учитывающий рассеяние в источнике и окружающих телах, обратное рассеяние от подставки образца и т. д.;  $Y$  — эффективность счёта, т. е. отношение числа зарегистрированных частиц данного типа к полному числу их, испускаемому измеряемым источником<sup>16</sup>.

Из уравнений (6) можно видеть, что отношение числа зарегистрированных частиц к полному числу испущенных определяется произведением четырёх отдельных факторов.

При регистрации  $\beta$ -частиц счётчиками Гейгера-Мюллера обычного типа  $\varepsilon$  практически равна единице для широкого интервала

энергий. Эффективность счёта квантов обычно значительно меньше единицы и зависит от энергии. Можно получить для рентгеновских лучей значения  $\epsilon$ , доходящие до 0,1, если применить специальные газовые смеси; чаще всего, однако  $\epsilon$  колеблется от долей процента до нескольких процентов. Эффективности того же порядка, и даже несколько меньшие, получаются для  $\gamma$ -лучей<sup>14</sup>. Геометрический фактор  $G$  несколько меньше 0,5, когда измерения проводятся с твёрдыми образцами, помещёнными под окошком торцевого счётчика Гейгера-Мюллера. Если радиоактивное вещество в виде газа вводится внутрь детектора, то могут быть достигнуты значения  $G$ , близкие к единице. Фактор поглощения  $f_a$  почти всегда заметно меньше единицы и в особенности при регистрации  $\beta$ -частиц малой энергии. В таких случаях необходимо принять все предосторожности для уменьшения влияния поглощения, как, например, использование очень тонких образцов, применение счётчиков с тонкими окошками или вообще без окошек и т. д. Вклад от эффекта рассеяния отличается от вклада вышеупомянутых факторов тем, что  $f_s$  может превысить единицу, достигая в некоторых случаях значений вплоть до 1,75; это имеет место, например, когда регистрируются энергичные  $\beta$ -частицы от образца, смонтированного на подставке из материала с высоким атомным номером.

Здесь невозможно остановиться на вопросе о точном определении фактора счёта даже для важного случая регистрации  $\beta$ -частиц. К счастью, эта тема была предметом недавних тщательных систематических исследований<sup>43</sup>, показавших, что  $A_i^{\beta}$  может быть определён с вероятной ошибкой в 2—4% для радиоэлементов с максимальной энергией  $\beta$ -частиц, лежащей между 0,3 и 1,0 Мэв; при энергиях выше 1 Мэв точность равна 2% или меньше. Ввиду сильного разброса  $\epsilon$  в зависимости от характера излучения ( $\beta$ -частицы,  $\gamma$ - или рентгеновские лучи) наибольшая чувствительность при активационном анализе получается при регистрации  $\beta$ -частиц, если только для регистрации не используется специальная аппаратура<sup>9</sup>. Вывод, который следует сделать из этих по необходимости кратких замечаний, состоит, таким образом, в том, что выбор счётного прибора и методики измерения, включая сюда и приготовление и монтаж образца, определяется радиоэлементом, используемым для анализа.

Наконец, рассматривая уравнение (5), следует указать, что можно оценить абсолютную массу примеси в том случае, если кроме знания абсолютной скорости распада  $A_i$  известны ещё интенсивность потока, поперечное сечение реакции и период полураспада. Определение последних двух величин не представляет особых трудностей, и в литературе непрерывно появляются всё более точные значения этих величин<sup>33,40</sup>. Точное измерение интенсивности потока, напротив, ставит ряд сложных задач, в особенности когда используются заряженные частицы, получаемые от циклотрона: протоны, дейтроны,  $\alpha$ -частицы. Методика измерения абсолютного значения

плотности тепловых нейтронов, созданных радиево-бериллиевым источником, окружённым толстым слоем парафина, описана ранее<sup>2</sup>.

Если уравнение (5) используется для абсолютного определения массы, следует иметь в виду ещё одну предосторожность, которая должна быть соблюдена. Уравнения (6) связывают измеренное число импульсов с истинным или абсолютным числом радиоактивных распадов лишь в том случае, если  $\beta$ -спектр простой, т. е. если при каждом распаде испускается одна  $\beta$ -частица или один  $\gamma$ - или рентгеновский квант. В противном случае надо пользоваться полным коэффициентом счёта, определяемым как отношение полного числа зарегистрированных импульсов, обусловленных распадом радиоэлемента, к истинному числу распадов. Полный коэффициент счёта, следовательно, учитывает всевозможные способы распада.

Рассмотрим для примера гипотетическое ядро, распадающееся в 25% случаев с испусканием 1,5 Мэв  $\beta$ -частицы и в 75% случаев с испусканием 0,6 Мэв  $\beta$ -частицы, после которой испускается  $\gamma$ -квант с энергией 0,9 Мэв. Если для используемой экспериментальной установки мы допустим, что коэффициент счёта детектора  $Y$  равняется 0,23 для 1,5 Мэв  $\beta$ -частиц, 0,11 для 0,6 Мэв  $\beta$ -частиц и 0,02 для 0,9 Мэв  $\gamma$ -квантов, то полный коэффициент счёта будет  $(0,25 \times 0,23) + (0,75 \times 0,11) + (0,75 \times 0,02) = 0,155$ .

Очевидно, определение полного коэффициента счёта зависит от схемы распада измеряемого радиоэлемента. В настоящее время ядерная спектроскопия находится в таком состоянии, что из 700 известных радиоизотопов твёрдо установлено не более дюжины схем распада. Но и эта область ядерной науки интенсивно развивается, и точное определение свойств новых изотопов протрессирует с большой скоростью. Развитие этой области физики ядра имеет исключительное значение для ядерной химии, так как использовать радиоактивные вещества с целью проведения абсолютных физических и биологических измерений можно только при условии полного знания схем распада.

К счастью, обсуждаемые проблемы не являются препятствием для приложения метода активации к решению задач по химическому и изотопному анализу. Можно достигнуть хорошей точности при анализе образцов неизвестного состава путём проведения сравнительных измерений с образцами известного состава. Эти эталонные образцы, состав которых должен в основном совпадать с составом исследуемого образца, подвергаются облучению в идентичных условиях и, если это возможно, одновременно с исследуемым образцом. Так же как и в методике меченых атомов, проводятся одинаковые химические операции над известным и неизвестным образцами, и изготавливаемые из них образцы для радиоактивных измерений, по возможности, делаются одинаковыми в отношении толщины, размеров и т. д. Число импульсов от

эталона должно измеряться при том же положении его по отношению к счётчику, что и исследуемого образца. Сравнение полученных таким способом скоростей счёта с поправкой на время измерения (если распад существен) позволяет оценить массу исследуемого элемента по формуле.

$$\frac{\text{Полная активность элемента } X \text{ в исследуемом веществе}}{\text{Полная активность элемента } X \text{ в эталоне}} = \\ = \frac{\text{масса } X \text{ в исследуемом веществе}}{\text{масса } X \text{ в эталоне}}. \quad (7)$$

В том случае, когда проводятся массовые измерения образцов различного состава, может оказаться желательным построить градуировочную кривую с помощью ряда эталонов. Как правило, однако, один правильно выбранный эталонный образец вполне достаточен для проведения данного анализа.

Когда анализируемый элемент присутствует в совершенно ничтожных количествах, может оказаться целесообразным добавить небольшое количество естественного элемента к образцу после его облучения; добавленное вещество служит «носителем» и облегчает химическое выделение нужного радиоизотопа. Твёрдые соединения, содержащие радиоизотопы, обычно наиболее удобны; основные требования, предъявляемые к ним, — чистота и вполне определённый состав. Отношение массы измеряемого образца к начальной массе добавленного носителя определяет химический выход операции разделения и очищения. Если имеют место химические потери, можно ввести поправку в измеренное число импульсов от исследуемого и эталонного образцов с помощью данных по химическому выходу. Различия в полном весе образцов также может потребовать введения поправок на самопоглощение радиоактивных излучений. Эта поправка, которая лучше всего может быть определена эмпирически, особенно важна при измерении препаратов, испускающих медленные  $\beta$ -частицы<sup>22</sup>.

Если считать, что различные поправочные факторы могут быть определены с достаточной точностью, и что обработка эталонного и исследуемого препаратов была проведена практически тождественно, то основная ошибка при сравнительном методе будет определяться погрешностью в определении числа импульсов. Обсуждение ошибок, обусловленных статистической природой радиоактивного распада, можно найти в работе<sup>21</sup>. Накопленный до сего времени опыт указывает, что определение количества примесей в неизвестных составах может быть произведено без особого труда с погрешностью, меньшей 10%.

Сравнительный метод активационного анализа может быть кратко описан следующим образом: облучают препарат исследуемого вещества и эталонный препарат, содержащий известную массу анализируемого элемента. Затем растворяют образцы и добавляют к

растворам известное количество элемента, радиоактивность которого подлежит определению, после чего добавленный элемент химически отделяется от остальной массы образца и от возможных радиоактивных примесей других элементов, содержащихся в образце. При этом необходимо определить химический выход этой процедуры. Далее сравниваются активности исследуемого и эталонного препаратов. Для контроля радиохимической чистоты измеряемых препаратов может оказаться целесообразным измерить их периоды полураспада или проникающую способность их излучений.

### СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДА АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Значение метода радиоактивации для аналитической химии состоит в его исключительной точности и общности при решении задач микроанализа. Дальнейшее внедрение этого метода анализа, несомненно, будет зависеть от того, насколько доступными окажутся средства ядерной физики, используемые для производства и измерения радиоактивных веществ. Положение с аппаратурой для измерения радиоактивности следует считать вполне удовлетворительным. В настоящее время имеются в продаже установки, позволяющие весьма эффективно обнаруживать и измерять почти любое из трёх излучений, испускаемых при радиоактивном распаде. Необходимы ещё дальнейшие усовершенствования в этой области, чтобы в будущем радиоактивные измерения превратились в чисто техническую работу. Такая тенденция, повидимому, действительно наблюдается. С другой стороны, производство аппаратуры для лабораторного получения радиоактивности в масштабах, достаточных для аналитических и общехимических целей, находится ещё только в зачаточном состоянии. Пожалуй, можно было бы стимулировать техническое развитие этого вопроса, если бы удалось прийти к определённом решению относительно типа ядерного снаряда (медленные нейтроны или энергичные заряженные частицы), позволяющего с наибольшей выгодой получать радиоактивность в лабораторных условиях. Мы здесь сможем обсудить этот вопрос с точки зрения активационного анализа лишь в немногих словах.

Очевидными критериями целесообразности применения метода активационного анализа являются его чувствительность и удобство. Так, например, метод радиоактивации окажется неудобным в тех случаях, когда при облучении искомого элемента получаются радиоэлементы с большим периодом полураспада, так как в этом случае, как видно из уравнения (5), потребовалось бы слишком большое время бомбардировки. Однако, если можно получить интенсивный пучок ядерных частиц или же если поперечное сечение ядерной реакции окажется достаточно большим, хорошая чувствительность может быть достигнута даже при краткой бомбарди-

ровке. Для грубой ориентировки можно считать желательным, чтобы генерируемая радиоактивность имела период полураспада между 3 минутами и 100 часами. Благодаря тому обстоятельству, что на каждый устойчивый изотоп периодической таблицы в среднем приходится по три радиоактивных изотопа, вряд ли встретятся серьёзные трудности в выборе подходящего радиоактивного индикатора. Таким образом, практичность метода, поскольку дело касается чувствительности, будет определяться главным образом интенсивностью пучка и поперечным сечением реакции. Эти последние величины не совсем независимы, поскольку величина поперечного сечения активации  $\sigma_{ак}$ , необходимая для получения данной чувствительности, определяет необходимую интенсивность пучка.

С другой стороны, природа и интенсивность требуемого пучка определяют тип и габариты ядерной аппаратуры. Поэтому представляет интерес рассмотреть зависимость  $\sigma_{ак}$  от природы и энергии ядерного снаряда. Для лучшего ознакомления с этими подробностями целесообразно напомнить определение понятия поперечного сечения активации  $\sigma_{ак}$ .

Рассмотрим тонкий слой вещества, содержащий  $N$  ядер на квадратном сантиметре. Пусть на квадратный сантиметр этого слоя падает поток из  $f$  элементарных частиц. Если в результате некоторой реакции  $N'$  атомов мишени претерпевают некоторую ядерную реакцию с образованием нового радиоэлемента, то активационное сечение для данной реакции определяется уравнением

$$N' = f\sigma_{ак}N.$$

Это определение предполагает, что мишень настолько тонка, что  $f$  практически не меняется с глубиной проникновения.

Так как в первом приближении ядерные реакции можно рассматривать как процесс столкновения, можно ожидать, что поперечное сечение пропорционально геометрической площади атома мишени. Таким образом, следует ожидать, что поперечные сечения будут порядка  $10^{-24}$  см<sup>2</sup> на атом, и именно такие значения и встречаются на самом деле. Бомбардируемое ядро, конечно, обладает положительным зарядом  $+Ze$ , действующим в виде барьера для эффективных столкновений с бомбардирующими частицами. По этой причине протоны, дейтроны или  $\alpha$ -частицы приходится ускорять до энергий, достаточных для их проникновения в ядро. Хотя зависимость выхода ядерной реакции от энергии заряженных частиц можно предсказать только на основе детального знания энергии связи ядра, характера потенциального барьера, вероятности конкурирующих реакций и других факторов, подробно рассмотренных другими авторами <sup>4, 5, 23</sup>, всё же мы здесь отметим некоторые очень общие факторы, имеющие значение для получения искусственной радиоактивности. Для реакций с заряженными

частицами существует довольно резкий порог энергии, ниже которого поперечное сечение или очень мало, или равно нулю. Этот порог увеличивается при возрастании порядкового номера атома мишени. Выше порога выход реакции растёт почти экспоненциально с энергией, следуя за вероятностью проникновения частицы через ядерный потенциальный барьер. При ещё более высоких энергиях поперечное сечение начинает стремиться к величине геометрического сечения ядра и далее или остаётся постоянным или же начинает уменьшаться, если возникают новые, конкурирующие ядерные реакции. Довольно типичная кривая зависи-

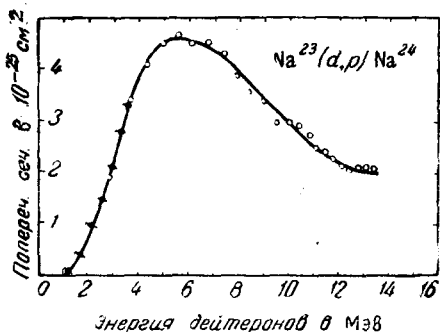


Рис. 1. Кривая возбуждения реакции образования  $\text{Na}^{24}$  (14,8 часа) при бомбардировке дейтеронами, ускоренными в циклотроне.

частицы являются продуктами реакции, обычно менее вероятны, чем реакции с вылетом нейтронов, так как заряженным частицам приходится преодолевать потенциальный барьер составного ядра. С этой точки зрения взаимодействие нейтронов с ядрами мишени не должно зависеть от их энергии при условии, что заряженные частицы не являются продуктами реакции. Поперечное сечение должно быть близким к геометрическим размерам ядра мишени, что и наблюдается на самом деле, за исключением нейтронов очень малой энергии, для которых взаимодействие особенно сильное. Нейтроны, имеющие скорости, соответствующие комнатной температуре, т. е. примерно  $0,025 \text{ эв}$ , ведут себя в согласии с законами квантовой механики, как частицы значительно больших размеров по сравнению с нейтронами высокой энергии. Для оценки поперечного сечения можно воспользоваться соотношением де-Брогля между длиной волны и импульсом:

$$\sigma \leq \pi \lambda^2 = \pi \left( \frac{h}{mv} \right)^2 = \frac{\pi h^2}{2mE} = \frac{6,46 \cdot 10^{-19}}{E}. \quad (8)$$

Простое вычисление, таким образом, приводит к значению порядка  $10^{-18}$  см<sup>2</sup> на атом для поперечного сечения захвата теплового нейтрона. На опыте, однако, поперечные сечения захвата тепловых нейтронов оказываются несколько меньше и изменяются неопределённым образом при переходе от элемента к элементу и даже от изотопа к изотопу одного и того же элемента, колеблясь в пределах от  $0,001 \cdot 10^{-24}$  до  $100\,000 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>/на атом.

В таблице I дана сводка известных поперечных сечений (выраженных в квадратных сантиметрах на атом нормального элемента)

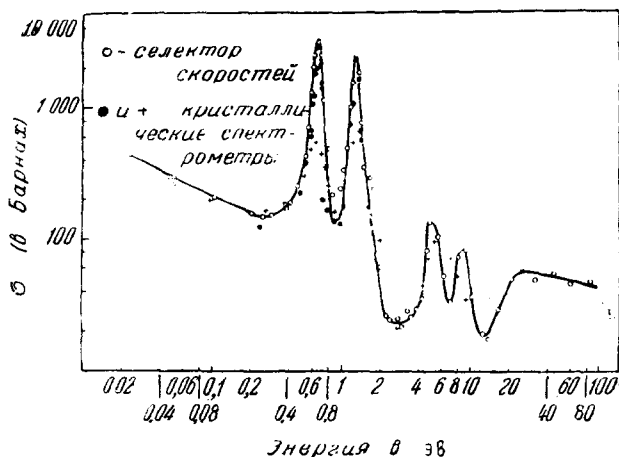


Рис. 2. Зависимость полного нейтронного поперечного сечения от энергии нейтронов для естественного иридия. (Масштаб двойной логарифмический. Резонансные пики резко выделяются.)

для тепловых нейтронов. Выраженные таким способом сечения дают более правильное представление об активационной способности для каждого данного элемента, чем так называемые изотопные поперечные сечения, обычно используемые в чисто физических вопросах, поскольку в последние автоматически включается поправка на изотопный состав. Атомное поперечное сечение, таким образом, равняется произведению изотопного поперечного сечения на относительное содержание изотопов. Как это вообще имеет место для большинства ядерных постоянных, непрерывно появляются новые, более точные данные по изотопным поперечным сечениям и по процентному составу изотопов. Поперечные сечения захвата медленных нейтронов известны для многих элементов с точностью до  $\pm 10\%$ .

Кривые зависимости поперечных сечений нейтронов от энергии обладают рядом способностей, не присущих соответствующим кри-

вым для быстрых заряженных частиц. В тепловой области скоростей поперечные сечения нейтронов увеличиваются обратно пропорционально квадратному корню энергии. При несколько больших энергиях ( $> 1,0$  эв) часто наблюдаются резонансные пики, в которых сечения принимают весьма большие значения, снижаясь до прежнего, относительно малого значения при дальнейшем изменении энергии на несколько электрон-вольт. При энергиях, превышающих 1000 эв (быстрые нейтроны), поперечные сечения принимают приблизительно постоянное значение порядка геометрического сечения. Типичная кривая, иллюстрирующая вышеизложенное, приведена на рис. 2.

В заключение отметим два обобщения, вытекающих из данных таблицы I, ввиду их значения для применения тепловых нейтронов в активационном анализе. Во-первых, анализ путём активации нейтронами невозможен для лёгких элементов ( $Z < 10$ ) вследствие исключительной малости поперечных сечений поглощения, а также вследствие того, что образуются только короткоживущие радиоэлементы. Во-вторых, элементы с нечётными атомными числами обнаруживаются с гораздо большей чувствительностью, чем элементы с чётным  $Z$ , как в силу их больших поперечных сечений, так и в силу того обстоятельства, что эти элементы или моноизотопны, или же в крайнем случае содержат не более двух устойчивых изотопов.

Вышеизложенная элементарная дискуссия ядерных поперечных сечений позволяет оценить порядок величины интенсивности потока ядерных снарядов, необходимой для измерения микрограмм того или другого элемента методом активационного анализа.

Чтобы произвести эту оценку с помощью уравнения (5), мы будем считать, что активность в 10 распадов в секунду может быть обнаружена без особого труда с требуемой точностью. Кроме того будем считать, что время жизни соответствующих радиоэлементов достаточно мало, чтобы время облучения, необходимое для достижения «полунасыщения» ( $S = 0,5$ ), было не слишком большим. Примем, что масса искомого элемента равна 100. Наконец, примем, что атомное поперечное сечение активации равняется  $5 \cdot 10^{-26}$  см<sup>2</sup>/атом; эту величину можно считать характерной для различных элементов по всей периодической таблице. Численный подсчёт тогда показывает, что для обнаружения одного микрограмма рассматриваемого гипотетического вещества с точностью до  $\pm 5\%$  требуется поток из  $6,6 \cdot 10^{10}$  частиц/см<sup>2</sup>·сек. Значения потока между  $5 \cdot 10^{10}$  и  $5 \cdot 10^{12}$  частиц на см<sup>2</sup>·сек отражают те пределы, которые обуславливаются соответственно наиболее и наименее благоприятными комбинациями поперечных сечений и периодов распада, встречающихся на практике.

Очевидно, таким образом, что практическая осуществимость метода активационного анализа определяется возможностью получения

Таблица I

Сводка атомных поперечных сечений активации при захвате тепловых нейтронов

(значения  $\sigma_{ак}$  даны в  $10^{-24}$  см<sup>2</sup> на атом элемента и относятся к нейтронам с энергией 0,025 эв) \*)

Элемент	$\sigma_{ак}$	Период образованной активности и массовое число радиоактивного изотопа
A	0,61	110 мин. A <sup>41</sup>
Ag	15,6; 46,6	2,3 мин. Ag <sup>108</sup> ; 22 сек. Ag <sup>110</sup>
Al	0,21	2,4 мин. Al <sup>18</sup>
As	4,3	26,8 часа As <sup>76</sup>
Au	96	2,7 часа Au <sup>198</sup>
B	< 0,05	0,02 сек. B <sup>13</sup>
Ba	0,37	85 мин. Ba <sup>139</sup>
Be	0,01	2,9 · 10 <sup>6</sup> лет Be <sup>10</sup>
Bi	0 015	5,0 дня Bi <sup>210</sup>
Br	1,4; 4,1; 1,1	4,4 часа Br <sup>80</sup> м; 18 мин. Br <sup>80</sup> ; 34 часа Br <sup>83</sup>
C	0,001	540 лет C <sup>14</sup>
Ca	0,001; 0,0004	30 мин. Ca <sup>49</sup> ; 2,5 часа Ca <sup>49</sup>
Cd	0,25; 0,31; 0,1	48 мин. Cd <sup>111</sup> ; 2,3 дня Cd <sup>115</sup> ; 2,8 часа Cd <sup>117</sup>
Ce	0,12	33 часа Ce <sup>143</sup>
Cl	0,14	37 мин. Cl <sup>38</sup>
Co	0,66	10,7 мин. Co <sup>60</sup>
Cr	0,49	26,5 дня Cr <sup>51</sup>
Cs	3,0	3 часа Cs <sup>134</sup>
Cu	1,9; 0,56	12,8 часа Cu <sup>64</sup> ; 5 мин. Cu <sup>66</sup>
Dy	716	2,5 часа Dy <sup>165</sup>
Er	> 1,0	7,5 часа Er <sup>171</sup>
Eu	678	9,4 часа Eu <sup>152</sup>
F	0,01	12 сек. F <sup>20</sup>

\*) Данные вычислены на основе значений, приведённых в 40.

Продолжение табл. 1

Элемент	$\sigma_{ак}$	Период образованной активности и массовое число радиоактивного изотопа
Fe	0,001	46 дн. Fe <sup>59</sup>
Ga	0,96; 1,3	20 мин. Ga <sup>70</sup> ; 14,1 часа Ga <sup>73</sup>
Gd	0,9	18 час. Gd <sup>159</sup>
Ge	0,14; 0,005; 0,006	89 мин. Ge <sup>75</sup> ; 12 час. Ge <sup>77</sup> ; 59 сек. Ge <sup>77</sup>
H	Очень мало	11 лет H <sup>3</sup>
He	Очень мало	...
Hf	3,5	46 дн. Hf <sup>181</sup>
Hg	4,6; 0,023	64 часа Hg <sup>197</sup> ; 5,5 мин. Hg <sup>205</sup>
Ho	49	27,3 часа Ho <sup>166</sup>
In	138	54 мин. In <sup>116</sup>
Ir	100; 79	1,5 мин. Ir <sup>193</sup> ; 19 час. Ir <sup>194</sup>
J	7	25 мин. J <sup>138</sup>
K	0,066	12,4 часа K <sup>43</sup>
Kr	0,055; 0,011	4,5 часа Kr <sup>85</sup> ; 74 мин. Kr <sup>87</sup>
La	8	40 час. La <sup>140</sup>
Li	0,03	0,89 сек. Li <sup>8</sup>
Lu	19,5; 91	3,4 часа Lu <sup>176</sup> ; 6,6 дня Lu <sup>177</sup>
Mg	0,089	10,2 мин. Mg <sup>27</sup>
Mn	13	2,59 часа Mn <sup>56</sup>
Mo	0,095; 0,048	67 час. Mo <sup>99</sup> ; 14 мин. Mo <sup>101</sup>
N	$2 \cdot 10^{-5}$	7,5 сек. N <sup>16</sup>
Na	0,45	14,8 часа Na <sup>24</sup>
Nb	1,2	6,6 мин. Nb <sup>94</sup>
Nd	0,17	1,8 часа Nd <sup>149</sup>
Ne	...	40 сек. Ne <sup>23</sup>
Ni	0,03	2,6 часа Ni <sup>65</sup>
O	$4,4 \cdot 10^{-7}$	31 сек. O <sup>19</sup>
Os	0,66; 2,2	31,9 часа Os <sup>191</sup> ; 17 дн. Os <sup>198</sup>
P	0,23	14,3 дня P <sup>33</sup>
Pb	$2,35 \cdot 10^{-4}$	3,3 часа Pb <sup>209</sup>

Окончание табл. 1

Элемент	$\sigma_{ак}$	Период образованной активности и массовое число радиоактивного изотопа
Pd	2,9; 0,053	13 час. Pd <sup>109</sup> ; 26 мин. Pd <sup>111</sup>
Pr	13	19,3 часа Pr <sup>143</sup>
Pt	0,29; 1,2; 0,28	18 час. Pt <sup>197</sup> ; 3,3 дня Pt <sup>197</sup> ; 31 мин. Pt <sup>199</sup>
Rb	0,033	17,5 мин. Rb <sup>88</sup>
Re	38; 46	3,9 дня Re <sup>186</sup> ; 18,9 часа Re <sup>188</sup>
Rh	137; 11,6	44 сек. Rh <sup>104</sup> ; 4,4 мин. Rh <sup>104</sup>
Ru	0,12	4,5 часа Ru <sup>105</sup>
S	$2,2 \cdot 10^{-5}$	5 мин. S <sup>37</sup>
Sb	3,8	2,8 дня Sb <sup>132</sup>
Sc	22	85 дн. Sc <sup>46</sup>
Se	0,16; 0,23	59 мин. Se <sup>81m</sup> ; 17 мин. Se <sup>81</sup>
Si	0,0037	170 мин. Si <sup>31</sup>
Sm	53; 1,4	47 час. Sm <sup>153</sup> ; 21 мин. Sm <sup>155</sup>
Sn	0,0039	9 мин. Sn <sup>135</sup>
Sr	0,13	2,7 часа Sr <sup>87</sup>
Ta	0,034	16,2 мин. Ta <sup>183</sup>
Tb	> 22	73,5 дня Tb <sup>160</sup>
Te	0,15; 0,041; 0,083	9,3 часа Te <sup>137</sup> ; 72 мин. Te <sup>139</sup> ; 25 мин. Te <sup>131</sup>
Ti	0,0075	6 мин. Ti <sup>51</sup>
Tl	0,078	4,2 мин. Tl <sup>206</sup>
Tu	100	127 дн. Tu <sup>170</sup>
V	4,5	3,8 мин. V <sup>53</sup>
W	9,9	24,1 часа W <sup>187</sup>
Xe	0,021; 0,013	10 мин. Xe <sup>135</sup> ; 3,8 мин. Xe <sup>137</sup>
Y	1,2	61 час Y <sup>93</sup>
Yb	14,8; 8,0	4,1 дня Yb <sup>175</sup> ; 2,6 часа Yb <sup>177</sup>
Zn	0,17	57 мин. Zn <sup>69</sup>
Zr	$9 \cdot 10^{-3}$	17 час. Zr <sup>97</sup>

потоков интенсивностью от  $10^{10}$  до  $10^{12}$  частиц/см<sup>2</sup>·сек, поэтому остальная часть этого параграфа будет посвящена рассмотрению современного состояния и дальнейших возможностей получения подобных потоков.

Циклотрон, несомненно, — наиболее известный и, пожалуй, с точки зрения активационного анализа наиболее важный источник получения энергичных заряженных частиц. Чтобы дать представление о потоках быстрых ядерных частиц, которые удаётся получить с помощью этой машины, укажем, что пучок протонов или дейтронов силой в 1 *мка*, соответствует потоку в  $6,3 \cdot 10^{12}$  ионов в секунду, а в современных машинах с постоянной частотой нередки случаи, когда сила тока достигает порядка нескольких сот микроампер. В типичном случае при облучении пучком силой в 100 *мка* и поперечным сечением в 10 см<sup>2</sup> ядра, распределённые по такой поверхности, подвергаются действию сравнительно интенсивного потока приблизительно в  $6 \cdot 10^{13}$  частиц/см<sup>2</sup>·сек. Торможение такого количества заряженных частиц с энергией в 5—10 *Мэв* в нескольких миллиметрах мишени приводит к выделению нескольких киловатт энергии, которые должны быть соответствующим образом отведены во избежание серьёзных потерь радиоактивности в результате испарения.

Особое внимание должно быть обращено на это обстоятельство, если облучаются неметаллические образцы; некоторую помощь могут оказать данные недавних исследований<sup>27</sup>.

При активации с помощью циклотрона можно ожидать исключительных чувствительностей. Для иллюстрации произведём грубую оценку минимальной концентрации примеси натрия, которую можно ещё обнаружить в листе алюминия сечением в 1 см<sup>2</sup>. Мы при этом допустим, что имеют место следующие условия, являющиеся, повидимому, достаточно характерными для подобных случаев.

Препарат подвергается действию пучка 5 *Мэв* дейтронов интенсивностью в 100 *мка* в течение 12 минут, после чего выдерживается 30 минут, чтобы практически исчезла сильная 2,3-минутная активность, образующаяся в алюминии по реакции  $\text{Al}^{27}(d, p)\text{Al}^{28}$ . Предположим, что натрий есть единственная примесь к алюминию, и поэтому не потребуются химического разделения. Тогда можно алюминиевую мишень расположить непосредственно под счётчиком (или любым другим подходящим детектором) и произвести отсчёты. Допустим, что число импульсов оказалось равным 100 в минуту или 1,67 в секунду, причём эта активность приписывается изотопу  $\text{Na}^{24}$  с периодом 14,8 часа, получающемуся в результате реакции  $\text{Na}^{23}(d, p)\text{Na}^{24}$ . С поправкой на распад, продолжавшийся в течение 45 минут с момента окончания дейтонной бомбардировки, число импульсов в секунду теперь в соответствии с уравнением

(4) окажется равным 1,73. Для вычисления скорости распада  $A_t$  необходимо знать полный фактор счёта. К счастью, схема распада  $\text{Na}^{24}$  установлена достаточно удовлетворительно<sup>39</sup>. Если мы предположим, что геометрический фактор при измерении числа импульсов от алюминиевой фольги равнялся 30% и что для  $\beta$ -частиц с энергией 1,39 Мэв  $\varepsilon = 1,0$ ,  $f_a = f_s = 1,0$ , а для одновременно испускаемых  $\gamma$ -квантов с энергией 1,39 Мэв и 2,76 Мэв  $\varepsilon = 0,012$  и  $\varepsilon = 0,023$  при  $f_a = f_s = 1,0$ , то для полного фактора счёта получим:  $(1,0 \times 1,0 \times 0,3 \times 1,0 \times 1,0) + (1,0 \times 0,012 \times 0,3 \times 1,0 \times 1,0) + (1,0 \times 0,023 \times 0,3 \times 1,0 \times 1,0) = 0,31$ . Отсюда следует, что  $A_t = \frac{1,73}{0,31} = 5,58$  распада в секунду. Вставляя это и следующие значения в уравнение (5):  $M = 23$ ;  $\theta = 1,00$ ,  $f = 6 \cdot 10^{13}$ ,  $\sigma_{\text{ак}} = 4,5 \cdot 10^{-25}$  (по рис. 1),  $S = 9,3 \cdot 10^{-3}$ , мы получим:

масса натрия в граммах =

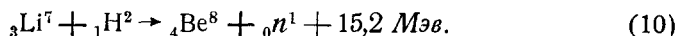
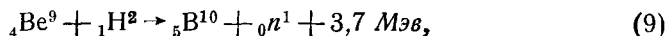
$$= \frac{5,58 \cdot 23}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6 \cdot 10^{13} \cdot 4,5 \cdot 10^{-25} \cdot 9,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00} = 0,5 \cdot 10^{-10}.$$

При толщине алюминиевой фольги в 0,025 см вес единицы площади равен 6,8 мг; отсюда концентрация натрия оказывается порядка  $0,1 \cdot 10^{-6}$ .

Ввиду ряда неопределённостей произведённую выше оценку нужно считать правильной лишь по порядку величины. В рассмотренном примере активационного анализа мишень должна быть тонкой, чтобы  $f$  был постоянным. Вероятно, в реальных условиях использования пучков дейтронов для аналитических целей толщина алюминия будет такова, что дейтроны будут полностью поглощены. При этих условиях получится меньшая удельная активность, хотя полная активность будет по крайней мере на порядок величины выше вследствие более эффективного использования пучка. Таким образом, чувствительность метода ухудшается при использовании толстых мишеней, в особенности если требуется ещё произвести химические операции разделения. На практике вероятно будет применён сравнительный метод, в котором известный и неизвестный образцы одновременно подвергаются облучению. Тем не менее расчёты, подобные приведённым выше, могут оказаться полезными для установления пределов чувствительности, возможных при использовании пучков частиц известной максимальной энергии от циклотрона.

Другой метод облучения с помощью циклотрона состоит в образовании быстрых вторичных нейтронов в мишени путём бомбардировки первичными заряженными частицами. Эти быстрые нейтроны могут быть использованы в дальнейшем для получения желаемой ядерной реакции или же их можно сначала замедлять до тепловых энергий с помощью какого-нибудь второродосодержащего вещества и потом использовать. В качестве мишеней для

получения нейтронов на циклотроне используются лёгкие элементы, так как даже при облучении протонами и дейтеронами сравнительно малой энергии выход получается большим. Две ядерные реакции, дающие заметный выход нейтронов, суть:



Вторая реакция используется в тех случаях, когда требуются нейтроны сверхвысоких скоростей. Для получения источника тепловых нейтронов с помощью циклотрона обычно предпочитают бериллиевые мишени вследствие их малой летучести и хорошей теплопроводности. Как следует из одного недавнего сообщения<sup>36</sup>, при помощи бомбардировки бериллия дейтеронами с энергией 10 Мэв можно получить весьма интенсивные источники до  $(3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{10}$  нейтронов в секунду на каждый микроампер. Этот поток нейтронов, однако, значительно менее интенсивен, чем пучок заряженных частиц в циклотроне. Поскольку в последнем 1 мка соответствует  $6,3 \cdot 10^{12}$  частицам в секунду, то, следовательно, на каждый образованный быстрый нейтрон приходится 170 первичных энергичных дейтеронов. Ещё один не менее важный фактор следует учесть при проведении подобных сравнений. Именно, в циклотроне получается направленный пучок заряженных частиц, причём поперечное сечение пучка может быть сделано небольшим; эти обстоятельства существенно улучшают геометрические условия получения искусственной радиоактивности. Практически все быстрые заряженные частицы в циклотроне попадают на участок мишени площадью всего в несколько сантиметров. Бериллиевая мишень, напротив, изотропно испускает нейтроны при бомбардировке дейтеронами. Очевидно, что в этом случае только малая доля общего числа быстрых нейтронов попадает на единицу площади мишени.

Предположим для примера, что при попадании пучка дейтеронов с энергией 10 Мэв и силой тока 100 мка на грань куба из металлического бериллия толщиной в 2 см получается точечный источник нейтронов; тогда в телесном угле  $360^\circ$  испускается  $3,7 \cdot 10^{12}$  нейтронов в секунду. Диск площадью в 1 см<sup>2</sup>, помещённый непосредственно за задней стенкой, перехватит приблизительно 2% всех быстрых нейтронов, т. е. будет подвергаться действию потока нейтронов интенсивностью приблизительно в  $7,4 \cdot 10^{11}$  нейтронов/см<sup>2</sup>·сек. Таким образом, для получения радиоактивностей, сравнимых с теми, которые получаются с тем же пучком дейтеронов, действующим непосредственно на мишень, требуется, чтобы нейтронные поперечные сечения были соответственно больше в  $10^3$  —  $10^4$  раза.

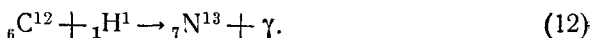
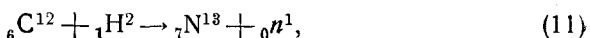
Ввиду того, что поперечные сечения захвата медленных нейтронов превышают сечения для энергичных заряженных частиц, рассмотрение порядка величины потоков тепловых нейтронов, получаемых на циклотроне, имеет прямое отношение к вопросу о перспективах метода активационного анализа. Обычно подобные источники медленных нейтронов получаются путём замедления быстрых нейтронов с помощью толстых слоёв парафина, помещённых возможно ближе к бериллиевой мишени и окружающих её с трёх сторон. Процесс замедления требует в среднем 20—30 столкновений данного нейтрона с водородными атомами парафина. Следовательно, уже на расстоянии приблизительно в 3 см от источника быстрых нейтронов получается вполне достаточное замедление. В дальнейшем тепловые нейтроны диффундируют через парафин до тех пор, пока они не захватываются загрязнениями или водородом (паразитические потери) или не выходят через границу (потери на утечку). Чтобы воспрепятствовать утечке нейтронов в комнату, вдоль границ помещают тонкий слой из кадмия. Для защиты от энергичных  $\gamma$ -лучей, выходящих из мишени, на периферии парафина также помещают свинцовый экран в несколько сантиметров толщиной.

Можно приблизительно оценить интенсивность потока медленных нейтронов, проходящего через тонкую фольгу единичной площади, помещённую на расстоянии в 5 см от источника в циклотроне, испускающего  $3,7 \cdot 10^{12}$  нейтронов в секунду; для этого достаточно вычислить геометрический фактор для этого расстояния и предположить, что поток медленных нейтронов грубо равен потоку быстрых нейтронов в отсутствии парафина. Так, например, через алюминиевую фольгу, расположенную на указанном расстоянии от источника, проходил бы поток приблизительно в  $10^{10}$  нейтронов на  $\text{см}^2$  в сек. В принципе можно анализ на присутствие загрязнений натрия выполнить при помощи реакции захвата нейтрона  $\text{Na}^{23}(n, \gamma)\text{Na}^{24}$ , которая даёт  $\text{Na}^{24}$  с его характерным периодом в 14,8 часа. В этом случае чувствительность была бы значительно лучше, чем в случае прямого облучения образца дейтеронами в 10 Мэв, при условии, что во всех других отношениях методы анализа идентичны. Дело в том, что хотя активационное поперечное сечение захвата медленных нейтронов натрием, равное  $4,5 \cdot 10^{-25}$   $\text{см}^2/\text{атом}$ , приблизительно и совпадает с соответствующим значением для быстрых дейтеронов, тем не менее для получения равной активности с помощью дейтеронов потребовался бы поток, в 6300 раз более интенсивный. Таким образом, если анализируемый элемент не обладает сечением захвата нейтронов, превосходящим по крайней мере в тысячу раз сечения реакции с быстрыми заряженными частицами, то следует предпочесть прямую бомбардировку в циклотроне. В тяжёлых элементах нейтронные реакции выгоднее вследствие наличия высокого барьера для

заряженных частиц. Кроме того, в ряде специфических случаев реакции с медленными нейтронами могут оказаться более выгодными и по той причине, что выделяется ничтожное количество тепла и почти всегда отсутствуют эффекты отдачи.

Для активации лёгких элементов можно пользоваться дейтеронами малой энергии, что позволяет применять более простую и доступную аппаратуру, как, например, электростатические генераторы.

В качестве полезной иллюстрации использования низковольтного ядерного ускорителя для быстрого и точного анализа малых количеств углерода в железе можно привести следующую недавно появившуюся работу<sup>3</sup>. Образцы для анализа облучались в течение 10 минут пучком 0,8 Мэв дейтронов или протонов силой в 20 мка. Получались следующие реакции:



Чтобы свести к минимуму неизбежные флуктуации в работе ускорителя, образец с неизвестным количеством углерода и стандарт из карбида кремния (~30% углерода) прикреплялись к круглому диску, который, вращаясь, периодически пересекал пучок частиц; вследствие этого оба образца попеременно облучались одинаковым образом. Сравнивались измеренные активности 9,93-минутного  $\text{N}^{13}$  в неизвестном и эталонном образцах; содержание углерода в первом образце потом вычислялось с помощью уравнения (7). В таблице II дано сравнение результатов, полученных ядерно-химическим методом, с результатами обычного химического анализа идентичных образцов. Из этого сравнения, повидимому, можно заключить, что современная точность активационного метода позволяет анализировать металлические образцы, содержащие углерод в концентрациях порядка 0,05%. В принципе метод активационного анализа должен быть чувствительнее по крайней мере на один порядок величины; в этом можно убедиться простым подсчётом на основании уравнения (5).

Предположим для примера, что позитронная активность  $\text{N}^{13}$  определялась через 5 минут после бомбардировки и что минимально приемлемое число импульсов составляет 1000 в минуту или 16,7 в секунду. Исправление на распад, происшедший за время перед измерением, даёт 23,7 импульса в секунду при периоде полураспада 9,93 минуты. На основе известной схемы распада<sup>24</sup> и при геометрическом факторе для счётчика Гейгера-Мюллера в 30% мы получаем следующую оценку полного фактора счёта:  $(1,0 \times 1,0 \times 0,3 \times 1,0 \times 1,0) + (2,0 \times 0,032 \times 0,3 \times 1,0 \times 1,0) = 0,32$ . Обращаясь к ранее опубликованной<sup>25</sup> кривой возбуждения реакции  $\text{C}^{12}(d, n)\text{N}^{13}$ , можно убедиться, что при энергии 700 кэв

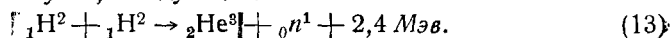
среднее поперечное сечение порядка  $10^{-27}$  см<sup>2</sup>/атом. Следовательно, масса углерода в граммах равна:

$$\frac{12 \cdot 23,7/0,32}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,2 \cdot 10^{13} \cdot 10^{-27} \cdot 0,5 \cdot 1,0} = 2 \cdot 10^{-7}.$$

Представление о громадной чувствительности, присущей этому методу анализа углерода, можно составить на основе тех особых предосторожностей, которые были предприняты в цитируемой работе для обезжиривания металлических поверхностей и для сохранения их чистоты до момента бомбардировки. Поскольку глубина проникновения в железо дейтронов или протонов относительно малой энергии всего порядка 1,5—2,0 микрона, то даже мономолекулярный слой жиров был бы достаточен, чтобы создать видимость содержания углерода порядка нескольких сотых процента. И действительно, в этой работе наиболее серьёзная опасность загрязнения углеродом была обусловлена именно парами замазки в вакуумной камере. Попытка обойти эту трудность покрытием образцов тонкой алюминиевой фольгой увенчалась только частичным успехом, так как ионы молекул углерода, образовавшиеся в пучке дейтронов, проходили сквозь эти покрытия. Как указал Сиборг<sup>81</sup>, исследовавший методику работы с циклотроном, эффекты отдачи и потери вследствие испарения являются причиной досадных, а иногда, при высоких энергиях, весьма значительных трудностей.

Чтобы подчеркнуть необходимость использования интенсивных потоков не создавало впечатления, что этот фактор является единственным фактором, определяющим чувствительность при активационном анализе, следует отметить, что некоторые ядерные машины высокой энергии, как, например, бетатрон и синхротрон, способные создавать большие потоки быстрых электронов или проникающих  $\gamma$ -лучей, значительно менее эффективны, чем циклотрон или современные источники тепловых нейтронов, в отношении создания радиоактивности. Это обстоятельство объясняется тем, что вероятность ядерных реакций вследствие захвата ядром электронов или фотонов во много тысяч раз меньше вероятности реакции, вызванной протонами, дейтеронами,  $\alpha$ -частицами или нейтронами.

Появление низковольтного генератора нейтронов является важным шагом в сторону изготовления ядерных машин средней стоимости для создания радиоактивности. Ядерная реакция, используемая в этом случае, следующая:



Здесь мишень из тяжёлого льда (или из парафина, содержащего дейтерий) бомбардируется дейтеронами с энергией 200 кэв. Получается весьма обильное выделение нейтронов при токах дейтронного пучка порядка нескольких сот микроампер. Подобная

## Определение содержания углерода в железе при помощи активационного анализа

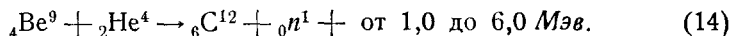
Реакция: $C^{13} (d, n) 9,93 \text{ мин. } N^{13}$				% C по химическо- му анализу	Реакция: $C^{12} (p, \gamma) 9,93 \text{ мин. } N^{13}$			
$A_{Fe}$	$A_{SiC}$	$A_{Fe}:A_{SiC}$	% C		% C	$A_{Fe}:A_{SiC}$	$A_{SiC}$	$A_{Fe}$
510	21 000	0,024	$0,06 \pm 0,02$	0,03	...	...	...	...
490	22 000	0,022	$0,06 \pm 0,02$					
700	20 500	0,022	$0,06 \pm 0,01$	0,05	$0,04 \pm 0,04$	0,016	2 670	42
500	26 500	0,019	$0,05 \pm 0,01$					
1 000	21 500	0,047	$0,13 \pm 0,01$	0,12	$0,11 \pm 0,02$	0,028	4 500	125
545	11 800	0,046	$0,13 \pm 0,01$		$0,12 \pm 0,02$	0,031	6 000	188
850	12 500	0,068	$0,19 \pm 0,02$	0,14	$0,13 \pm 0,02$	0,033	8 200	273
950	14 600	0,066	$0,18 \pm 0,02$		$0,14 \pm 0,02$	0,036	5 600	200
11 000	32 200	0,344	$0,95 \pm 0,01$	1,00	$0,99 \pm 0,03$	0,256	5 700	1 460
890	2 650	0,336	$0,94 \pm 0,02$		$1,00 \pm 0,04$	0,261	2 300	600

Облучение образца размерами  $30 \times 30 \times 0,2 \text{ мм}$  и эталона из карбида кремния, содержащего 30% углерода. Бомбардировка частицами с энергией 800 кэв при силе тока 20 мка. Экспозиция: одна минута с деутеронами и 10 минут с протонами.

установка<sup>38</sup> давала пучки до  $8 \cdot 10^7$  нейтронов в секунду, что приблизительно эквивалентно числу нейтронов, получающихся от 10 г (Ra-Be)-препарата. В основном установки этого типа будут иметь значение для получения радиоактивных меченых атомов. Если удастся повысить интенсивность пучков на порядок величины, то подобные установки, несомненно, станут важным оружием и для активационного анализа.

Ради полноты скажем несколько слов и о упомянутом выше (Ra-Be)-источнике нейтронов. Несмотря на низкие интенсивности, этот источник может оказаться полезным в отдельных случаях, как, например, при активационном анализе некоторых редких земель, содержащихся в естественных минералах, или для обнаружения благородных металлов в платиновых рудах.

Быстрые нейтроны этого источника получаются в результате бомбардировки бериллия энергичными  $\alpha$ -частицами, возникающими при распаде радия и его дочерних радиоактивных элементов:



Распределение быстрых нейтронов по энергиям весьма сложное, так как в составном ядре  $\text{C}^{13}$  имеется несколько различных возбуждённых уровней, соответствующих различной энергии взаимодействия; кроме того, спектр  $\alpha$ -частиц от радия и находящихся в равновесии с ним радиоэлементов также имеет сложный характер. Выход нейтронов пропорционален массе радия при заданном количестве бериллия; если же задано количество радия, то при увеличении количества бериллия выход увеличивается таким образом, что оказывается выгодным примешивать возможно большие порции последнего. Из-за роста объёма приходится выбирать некоторое компромиссное отношение между массой бериллия и радия. Чаще всего это отношение выбирают между 3 и 10.

Выход нейтронов в прессованной (Ra-Be)-смеси известного состава можно оценить по формуле<sup>1</sup>:

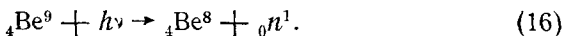
$$\text{число нейтронов в секунду} \approx 1,3 \cdot 10^7 \frac{M_{\text{Ra}} \cdot M_{\text{Be}}}{M_{\text{Ra}} + M_{\text{Be}}}; \quad (15)$$

где  $M_{\text{Ra}}$  и  $M_{\text{Be}}$  — массы соответственно радия и бериллия в граммах. Недавние измерения интенсивности источника из 500 мг радия (в виде бромистого радия) и 300 мг бериллия (в виде металлического порошка) дали значениям  $(5,5 \pm 0,4) \cdot 10^6$  нейтронов/сек., что хорошо согласуется с уравнением (15).

Излучение заметного числа высокоэнергетических  $\gamma$ -квантов, а также испускание  $\alpha$ -частиц радием создают значительные трудности при работе с нейтронными источниками рассматриваемого типа. Поэтому в тех случаях, когда присутствие  $\gamma$ -лучей может оказаться нежелательным, пользуются естественным радиоактивным изотопом полония, испускающим  $\alpha$ -лучи и лишь небольшое количество

$\gamma$ -квантов. К несчастью, малый период полураспада  $\text{Po}^{210}$  (140 дней) приводит к заметному уменьшению выхода нейтронов со временем.

В перспективе имеется возможность изготовления источников нейтронов из искусственно радиоактивных элементов. Наиболее многообещающей, пожалуй, является реакция фоторасщепления  $\text{Be}^9$   $\gamma$ -квантами с энергией, превышающей 1,63 Мэв:



Таким образом, в этом случае к радиоэлементам предъявляется требование достаточно интенсивного испускания  $\gamma$ -лучей с энергией больше 1,6 Мэв. Желательно также, чтобы и период полураспада был велик. Далее, для получения интенсивных препаратов, как, например, при облучении в ядерном котле, необходимо ещё, чтобы поперечные сечения захвата нейтронов были достаточно большими. Измерения выходов источников фотонейтронов, состоящих из радиоэлементов, полученных в котле<sup>18</sup>, указывают, что 60-дневная  $\text{Sb}^{124}$  может оказаться подходящим элементом для этих целей. Наблюдённый выход  $3,2 \cdot 10^6$  нейтронов/сек. на 1 кюри не намного хуже выхода обычного (Ra-Be)-источника. Объём сурьмяно-бериллиевого источника также получается удовлетворительным по сравнению с (Ra-Be)-источником. Основной недостаток обусловлен двухмесячным периодом. Нейтроны от (Sb-Be)-источника монохроматичны и имеют энергию 24 кэв.

Простота приготовления и применения радиево-бериллиевых и сурьмяно-бериллиевых источников нейтронов настолько значительна, что возможность их широкого применения в исследованиях по радиоактивности, несомненно, заслуживает более пристального внимания химиков. В некоторых случаях, когда обычные аналитические методы сопряжены со значительными трудностями химического разделения, что имеет место, например, в составах, содержащих редкие земли, прямой анализ путём активации «естественным» источником нейтронов может оказаться более выгодным. Для примера укажем, что удалось определить количество диспрозия в иттрии при концентрации, меньшей 0,01%, путём активации (Ra-Be)-источником весом в 600 мг. В ряде металлургических анализов, где редко приходится определять концентрации компонент сплава, меньшие  $10^{-3}\%$ , можно использовать (Sb-Be)-источник нейтронов, помещённый в центре замедлителя из парафина, имеющего простую геометрию. Расчёт показывает, что удаётся обнаружить меньше 0,1% родия и 0,01% иридия в сплавах с платиной.

В заключение следует упомянуть о возможности применения естественных или фотонейтронных источников для обнаружения элементов, сильно поглощающих тепловые нейтроны, но по той или другой причине не становящихся радиоактивными. В этом варианте метода активационного анализа неизвестный препарат помещается между источником медленных нейтронов и тонкой

фольгой из индия или родия. Активность индия потом сравнивается с активностью аналогичной фольги, полученной при экранировании эталоном в том же положении, в котором находился неизвестный препарат. Использование этого метода для определения 0,1% бора в кремнезёме с абсолютной точностью 0,015% было описано недавно Мартеллеем и Су<sup>24</sup>.

#### АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРИ ПОМОЩИ ЯДЕРНОГО КОТЛА

Благодаря возможности получения интенсивных потоков тепловых нейтронов большой пространственной протяжённости ядерный котёл как орудие массовой радиоактивации не имеет конкурентов. В частности, котёл превосходит циклотрон как источник нейтронов не только в отношении интенсивности, но и в отношении общей величины эффективного потока. Для иллюстрации сказанного можно привести некоторые данные, относящиеся к реактору из графита и естественного урана, действующему в Национальной лаборатории в Ок-Ридже. Максимальный поток тепловых нейтронов лежит между  $1 \cdot 10^{12}$  и  $2 \cdot 10^{12}$  нейтронов/см<sup>2</sup>·сек. Опытные образцы, подлежащие облучению, помещаются в различных точках котла. При кратковременном облучении количеств весом меньше одного грамма часто пользуются пневматическими трубками. Интенсивность потока при этом методе может доходить в рабочей точке до 57% максимального значения. Образцы больших размеров, подлежащих длительному облучению в течение дней или даже месяцев, помещаются в закрытых алюминиевых банках, которые вводятся в специальные прямоугольные отверстия, высверленные перпендикулярно к оси длинных графитовых стержней. В зависимости от положения в котле поток, действующий на такой образец, меняется между 25 и 30% максимального значения. Геометрический фактор равняется 100%, так как мишень находится внутри котла.

Как можно убедиться прямым вычислением по формуле (5) и на основе поперечных сечений активации, приведённых в таблице I, для не слишком лёгких элементов можно получить весьма высокие чувствительности при облучении потоками тепловых нейтронов интенсивностью между  $2,5 \cdot 10^{11}$  и  $5,7 \cdot 10^{11}$  нейтронов/см<sup>2</sup>·сек. Мы приведём здесь несколько примеров, иллюстрирующих использование котла, поскольку не исключено, что этот способ может оказаться целесообразным при активационном анализе некоторых специальных материалов. При этом необходимо предположить, что период полураспада не накладывает строгих ограничений.

Самый примитивный метод анализа с помощью котла состоит в облучении неизвестного образца в течение нескольких минут и в определении закономерностей распада смеси активностей образцованных таким способом. Затем определяются периоды полураспада

компонент путём разложения сложной кривой распада на её элементарные составляющие. По полученным периодам и таблицам ядерных данных можно произвести качественный анализ неизвестного образца. В качестве примера применения этого метода на рис. 3 показана кривая распада образца из чистого углекислого рубидия, облучённого в котле. Несомненные указания на присутствие малых количеств

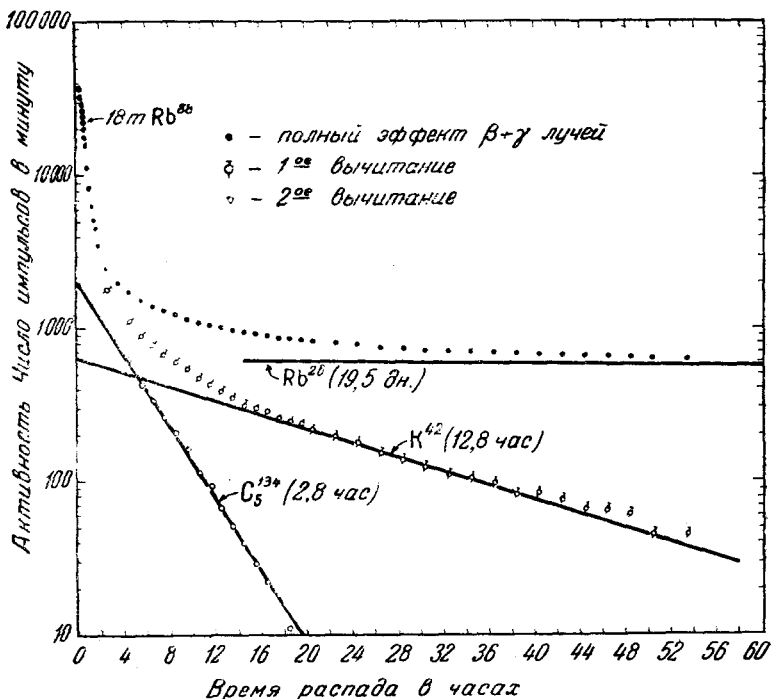


Рис. 3. Качественный анализ методом активации. Кривая распада углекислого рубидия, облучённого нейтронами в котле.

калия и цезия. Периоды полураспада, появляющиеся в неизвестном образце, не всегда удаётся идентифицировать. Большую помощь в этом случае может оказать таблица Кларка и Джонса<sup>10</sup>, в которой дан список элементов в порядке возрастания периодов распада.

Ряд факторов ограничивает границы применимости этого метода. Во-первых, может оказаться, что он требует много времени, так как в некоторых случаях для точного определения составляющей с наибольшим периодом приходится вести длительные измерения общей интенсивности. Далее, как правило, разложение кривой распада, состоящей из четырёх или больше компонент, даёт ненадёжные результаты из-за накопления больших ошибок, получающихся в

результате предшествовавших вычитаний. В некоторых случаях, как, например, при поисках малых количеств молибдена в рений, иттрия в диспрозии или меди в золоте, активность основного элемента может оказаться настолько большой, что без химического разделения будет невозможно определить закон распада примеси. Наконец, если периоды полураспада двух радиоэлементов отличаются друг от друга меньше чем на 50%, то оказывается очень трудным

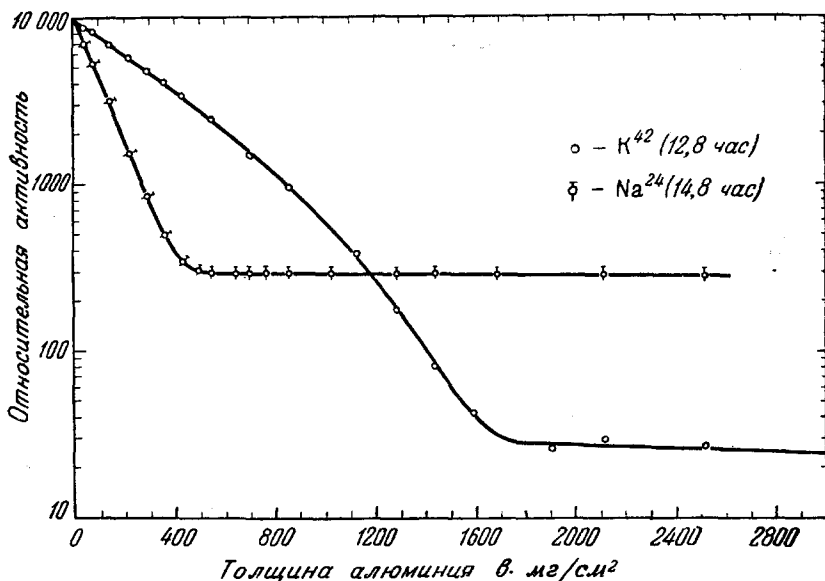


Рис. 4. Кривые поглощения излучения  $K^{42}$  (12,8 часа) и  $Na^{24}$  (14,8 часа) в алюминии. Экспериментальная основа применения метода дифференциального поглощения для анализа смесей углекислых солей натрия и калия.

разложение с достаточной точностью сложной кривой на её составляющие.

В некоторых случаях можно выполнить количественный активационный анализ бинарных сплавов, используя различие в излучении образованных радиоэлементов. Для примера приведём случай анализа смеси углекислых солей натрия и калия.

В рассматриваемом случае периоды  $Na^{24}$  и  $K^{42}$ , образованные при бомбардировке нейтронами, равнялись соответственно 14,8 часа и 12,4 часа. Эти значения слишком мало отличаются друг от друга, чтобы можно было разложить общую кривую распада на её составляющие. Однако максимальная энергия  $\beta$ -частиц от активного натрия равна 1,39 Мэв, а для  $\beta$ -частиц калия — максимальная энергия 3,58 Мэв. Как видно из рис. 4, менее энергич-

ное  $\beta$ -излучение натрия ( $\text{Na}^\beta$ ) полностью поглощается слоем алюминия толщиной  $700 \text{ мг/см}^2$ , в то время как  $\beta$ -излучение калия ( $\text{K}^\beta$ ) исчезает только при помещении между образцом и счётчиком Гейгера-Мюллера слоя в  $1700 \text{ мг/см}^2$ . Проникающие  $\gamma$ -лучи натрия и калия очень незначительно поглощаются такими толщами алюминия. Обозначим через  $A_{700}$  и  $A_{1700}$  полное число импульсов, измеренных при наличии в соответствующем положении поглотителей толщиной 700 и  $1700 \text{ мг/см}^2$ ; пусть  $\text{K}^\beta$ ,  $\text{K}^\gamma$  и  $\text{Na}^\gamma$  обозначают соответственно вклад  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения калия и  $\gamma$ -излучения натрия. Тогда имеют место следующие соотношения:

$$A_{700} = \text{K}^\beta + \text{K}^\gamma + \text{Na}^\gamma, \quad (17)$$

$$A_{1700} = \text{K}^\gamma + \text{Na}^\gamma. \quad (18)$$

После введения поправки на несколько большее поглощение  $\gamma$ -лучей  $\text{Na}^{24}$  и  $\text{K}^{42}$  при увеличении толщины алюминиевого поглотителя от 700 до  $1700 \text{ мг/см}^2$  и после вычитания уравнения (18) из уравнения (17) можно найти  $\text{K}^\beta$ . Далее, с помощью чистого препарата 12,4-часового  $\text{K}^{42}$  определяется отношение  $R$  числа импульсов  $\text{K}^\gamma$  к  $\text{K}^\beta$  при толщине  $700 \text{ мг/см}^2$ . Тогда

$$\text{K}^\beta = A_{700} - 1,024 A_{1700}, \quad (19)$$

$$\text{K}^\gamma = R\text{K}^\beta = R(A_{700} - 1,02 A_{1700}), \quad (20)$$

$$\text{Na}^\gamma = A_{1700} - R(A_{700} - 1,02 A_{1700}) \quad (21)$$

или

$$\text{Na}^\gamma : \text{K}^\gamma = \frac{A_{1700}}{R(A_{700} - 1,02 A_{1700})} - 1. \quad (22)$$

Для определения отношения количеств натрия и калия в смеси по экспериментально измеренному отношению числа импульсов от  $\gamma$ -лучей, исправленному на распад с момента окончания бомбардировки, необходимо знать следующее: число  $\gamma$ -квантов, испускаемых при каждом распаде, эффективность счёта  $\gamma$ -квантов  $\varepsilon$  и отношение поперечных сечений активации медленными нейтронами.

Для иллюстрации приведём несколько результатов, полученных в ходе предварительного изучения метода дифференциального поглощения с использованием ядерного котла.

Пять препаратов весом каждый в  $100 \text{ мг}$ , состоявших из определённой смеси химически чистых углекислых солей натрия и калия, были впаены в отдельные кварцевые трубки длиной  $3 \text{ см}$  и внутренним диаметром  $4 \text{ мм}$ . Каждая трубка затем помещалась в коробку из пластмассы и посылалась до конца пневматической трубы, где облучение производилось в течение  $5$  минут. Затем каждый препарат растворялся в дистиллированной воде, и в маленьких стеклянных пикнометрах объём доводился до  $5 \text{ мл}$ . С помощью микропипеток набирались порции от  $100$  до  $500 \lambda$ ; эти препараты затем выпаривались на часовых стёклах диаметром  $2,5 \text{ см}$ .

Для обеспечения строго определённой геометрии стекла прикреплялись к середине тонких алюминиевых пластин размерами  $6,35 \times 7,15$  см. Определение величины  $R$  проводилось одновременно с измерением неизвестных образцов и при тех же условиях. Она оказалась равной 0,0277. Доля натрия в смеси определялась из уравнения

$$\% \text{ Na} = \frac{3,75 \cdot 10^{-2} (\text{Na}^\gamma / \text{K}^\gamma)_0}{1 + 3,75 \cdot 10^{-2} (\text{Na}^\gamma / \text{K}^\gamma)_0} \cdot 100. \quad (23)$$

Сравнение измеренных этим способом составов со значениями, полученными на основе гравиметрических измерений, проведённых при приготовлении смесей, дано в таблице III.

Таблица III

Применение метода дифференциального поглощения для анализа смесей натрия и калия, активированных нейтронами

Образец №	% Na по гравиметрическим данным	% Na по данным активационного анализа
1	19,4	21,0
2	33,3	35,4
3	58,3	58,2
4	83,3	81,5
5	97,2	94,2

Описанный метод, очевидно, обладает достоинствами быстроты и простоты. Однако очевиден также и ряд недостатков. Не говоря о том, что отношение  $K^\gamma/K^\beta$  необходимо измерять в условиях, строго совпадающих с условиями измерения неизвестного препарата, рассмотрение уравнения (22) показывает, что благодаря сравнительно небольшой разнице в числе импульсов под поглотителями соответственно в 700 и 1700 мг/см<sup>2</sup> малые ошибки при отдельных измерениях активности могут привести к значительным погрешностям в окончательном результате. Наконец, обсуждаемый метод будет неприменим, если присутствуют другие радиоактивные загрязнения, в особенности, если последние излучают быстрые  $\beta$ -частицы. В этом случае возникает необходимость химического разделения; однако тогда вообще теряется основное преимущество метода дифференциального поглощения перед способом сравнения при активационном анализе.

Как последний пример использования котла для активационного анализа опишем абсолютный метод определения количества марганца в 3S-алюминии.

Тщательно очищенная и взвешенная небольшая пластинка алюминия предварительно облучалась в течение 5 минут, после чего снималась сложная кривая распада. Эта кривая показана на рис. 5. Анализ кривой указывал на присутствие небольших количеств загрязнений натрия, активируемых по реакции  $\text{Na}^{23}(n, \gamma)$  14,8-часовой  $\text{Na}^{24}$ ; кроме того, наблюдалась сильная активность  $\text{Al}^{28}$  (2,4 мин.) и  $\text{Mn}^{56}$  (2,59 часа). Несмотря на то, что приблизительно 5% нейтронов в конце пневматической трубы обладают энергиями, простирающимися от порога кадмиевого экрана (0,18 eV) вплоть до

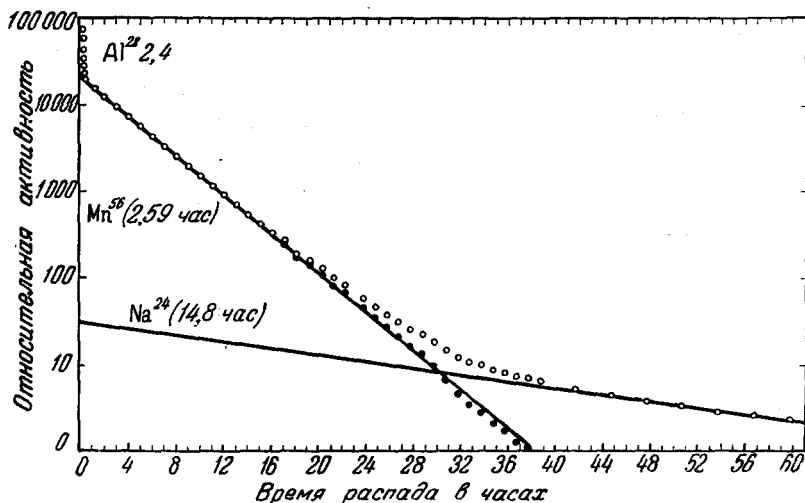


Рис. 5. Анализ сплава марганец-алюминий путём радиоактивации. Кривая распада  $\beta$ - и  $\gamma$ -активности 3S-алюминия, облучённого нейтронами от котла.

нескольких миллионов электрон-вольт, всё же не наблюдались конкурирующие реакции типа  $\text{Al}^{27}(n, p)\text{Mg}^{27}$  (10,2 мин.) или  $\text{Al}^{27}(n, \alpha)\text{Na}^{24}$  (14,8 часа). Экстраполированная активность 2,6-часового  $\text{Mn}^{56}$  (рис. 5) и соответствующие данные по бомбардировке и регистрации приводят к выводу, что в сплаве алюминий-марганец содержалось около 1% марганца.

Для более точного определения содержания марганца в котле облучался второй образец сплава. В этом опыте измеритель потока облучался одновременно с чистым образцом весом 25 мг ровно 5 минут. Градуировка измерителя с помощью отградуированной ионизационной камеры<sup>17</sup> позволила точно определить интенсивность потока тепловых нейтронов при облучении. Получилось значение  $6,4 \cdot 10^{11}$  нейтронов/см<sup>2</sup>·сек. Чтобы отделаться от сильной активности в алюминии, все дальнейшие операции временно прекращались на

30 минут. После этого сплав растворялся, и активный марганец отделялся с помощью 1 мг носителя марганца. Эта методика аналогична описанной Кларком и Оверманом<sup>11</sup>. Окончательный осадок, содержащий марганец, растворялся в двух каплях концентрированной соляной кислоты и с помощью микропипетки переносился количественно на подставку для препарата.

Последняя представляла собой полистериновую плёнку толщиной 2,6 мг/см<sup>2</sup>. После нанесения на плёнку образец медленно выпаривался досуха под инфракрасной лампой. Непосредственно перед окончанием выпаривания добавлялась капля гидроокиси алюминия для перевода растворяемого хлористого марганца в гидрат окиси. Полистериновая плёнка затем приклеивалась к стандартной алюминиевой пластинке с помощью полистеринового цемента, причём были приняты все меры к тому, чтобы осадок находился точно над центром отверстия пластинки диаметром 2,5 см. Образец закрывался сверху подобной же полистериновой плёнкой для предохранения счётной установки от случайного загрязнения.

Приготовленный описанным способом образец затем измерялся с помощью торцевого счётчика Гейгера-Мюллера с окошком толщиной 3 мг/см<sup>2</sup> и при строго определённой геометрии (2,95%). Регистрация производилась в течение периода, достаточного для получения статистической ошибки, не превышающей 2%. Полное число импульсов с поправкой на эффективность, фон и число импульсов от  $\gamma$ -лучей составляло 8420 импульсов в минуту, что даёт при учёте химического выхода в 88%, 9570 импульсов/мин. или 159,5 импульсов/сек. Полный фактор счёта при  $\beta$ -распаде оценивался на основе известной схемы<sup>12, 35</sup> распада  $Mn^{56}$  и ранее оценённых значений факторов поглощения и рассеяния  $f_A$  и  $f_s$  следующим образом:

$$Y_{\text{полн}} = (0,60 \times 0,0295 \times 0,96 \times 1,04) + (0,25 \times 0,0295 \times 0,77 \times 1,05) + (0,15 \times 0,295 \times 0,69 \times 1,07) = 0,0270.$$

Процентное содержание марганца можно получить, подставляя найденное значение в формулу

$$\% \text{ марганца} = \frac{C^{\beta} \cdot Y_{\text{полн}} \cdot M \cdot 100}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot \text{граммы сплава} \cdot n \cdot \sigma_{\text{ак}} (1 - e^{-\lambda t})}. \quad (23')$$

Перед тем как закончить намеченный выше численный подсчёт, необходимо сделать одно замечание относительно правильного использования поперечного сечения активации  $\sigma_{\text{ак}}$ , взятого из таблицы I. Приведённое выше значение  $13 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>/атом относится к скорости нейтрона  $v_0 = 2200$  м/сек, что соответствует энергии нейтрона 0,025 эв. Энергии же нейтронов котла распределены по широкому спектру. Это видно из следующего. Во-первых, примерно 5% активированных атомов марганца, облучённых у

конца пневматической трубы, получается в результате захвата быстрых нейтронов. Это можно показать путём сравнения активности двух тождественных образцов, один из которых при облучении был завернут в кадмиевую фольгу толщиной в 1 мм. Таким образом, для учёта зависимости сечений активации по закону  $1/v$  необходимо полное число импульсов дополнительно умножить на 0,95. Во-вторых, хотя тепловая часть нейтронного спектра котла и подчиняется максвелловскому распределению скоростей, средняя скорость всё же несколько превышает 2200 м/сек (300° K). Стандартное значение  $\sigma_{ак}$  для  $Mn^{56}$  поэтому должно быть пропорционально увеличено. Вообще для нахождения среднего поперечного сечения  $\bar{\sigma}$  поглотителя, подчиняющегося закону  $1/v$  при максвелловском распределении, значения в таблице I следует помножить на  $\frac{1}{1,128} \sqrt{\frac{300}{T}}$ . В рассматриваемом случае  $\bar{\sigma}_{ак} = 0,658 \sigma_{ак} = 8,5 \cdot 10^{-24}$ . Окончательно получаем:

$$\% \text{ марганца} = \frac{\left( \frac{159,5}{2,7} \cdot 10^{-2} \right) \cdot 55 \cdot 100}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 6,4 \cdot 10^{11} \cdot 8,5 \cdot 10^{-24} \cdot 2,22 \cdot 10^{-3}} = 1,69.$$

Химический анализ этого же сплава дал значение 1,48%. Ввиду ряда неопределённых факторов и ряда известных экспериментальных погрешностей при абсолютных измерениях следует признать, что согласие обоих результатов заведомо находится в пределах экспериментальных ошибок, имевших место при определении активационным способом. Значительно более точное определение количества марганца можно было бы получить по способу сравнения.

Можно использовать метод активационного анализа для определения изотопного содержания устойчивых изотопов при условии, что получаются удовлетворительные периоды полураспада. Кроме того, с помощью сравнительного способа можно будет измерять изменения изотопного состава с точностью, не уступающей точности современной масс-спектрометрии. Этот метод уже использовался для проверки степени разделения изотопов хлора в тепловой диффузионной башне<sup>18</sup>. Приведём для иллюстрации данные предварительных опытов по определению процентного отношения изотопов меди<sup>7</sup>.

Определялся изотопный состав препарата изотопов меди, изготовленного в калютроне. Анализ масс-спектрографическим способом давал значения  $9/\pm 1\%$  для изотопа массы 63 и  $3/\pm 1\%$  для массы 65. Часть этого препарата весом 0,026 мг облучалась в котле в течение 5 минут, причём образовались  $Cu^{64}$  (12,8 часа) и  $Cu^{66}$  (5 мин.). Снималась общая кривая распада, которая затем была разложена с максимальной точностью на свои две составляющие. Экстраполируя к нулю времени, можно было приписать

$4 \cdot 10^4$   $\beta$ -импульсов в минуту пятиминутному периоду при геометрическом факторе 30%. Используя эти данные, а также данные о величине потока нейтронов и об изотопном поперечном сечении для  $\text{Cu}^{65}$ , было найдено, что количество изотопа 65 в образце составляет  $9,3 \cdot 10^{-7}$  г. Отсюда вытекает значение 3,5%  $\text{Cu}^{65}$ , что находится в лучшем согласии с результатом масс-спектрографического анализа, чем можно было ожидать, если учесть многочисленные приближения и ошибки, неизбежные при активационном методе.

### ВЫВОДЫ

Наша цель состояла в рассмотрении современного состояния метода активационного анализа и иллюстрации его применения на различных примерах. Как аналитическое орудие этот метод, несомненно, находится только в начальной стадии своего развития, несмотря на то, что установление физических основ, необходимых для широкого его применения, быстро завершается. До сих пор новый метод применялся чаще всего для целей анализа металлов и сплавов. На практике целесообразность применения его для решения той или иной аналитической проблемы должна решаться предварительным рассмотрением соответствующих ядерных данных. Способы ядерной активации, выбор наиболее подходящего прибора для измерения радиоактивности и необходимость химического разделения — факторы, имеющие особое значение. Поскольку короткоживущие активности позволяют получать наибольшую чувствительность, а химические разделения, как правило, желательны, то успех нового метода в будущем, возможно, будет зависеть от развития техники быстрого разделения. Эта задача в настоящее время является одной из главных в области радиохимии продуктов ядерного деления. Опыт автора показывает, что разделения, основанные на различии в летучести или селективной экстракции, удаётся в некоторых случаях произвести быстро и с большой эффективностью.

В учреждениях, не занимающихся специально вопросами атомной энергии, широкое применение метода активации для определения микросостава будет зависеть в значительной мере от доступности недорогих установок для производства изотопов. Казалось бы, что вполне удовлетворительным был бы источник нейтронов интенсивностью в  $10^{10}$  нейтронов/ $\text{см}^2 \text{сек}$ . Из-за плохой геометрии облучения, однако, потребуется источник, приблизительно в 50 раз более интенсивный. Низковольтный линейный ускоритель или небольшой компактный циклотрон, удовлетворяющий этим требованиям и дающий пучки силой порядка 1 ма (1000 мка), вполне реален. Такую установку можно было бы использовать как для бомбардировки заряженными частицами, так и для получения быстрых и медленных нейтронов.

Наконец, следует упомянуть и о возможности непрерывного механизированного анализа. Если бы, например, удалось пропускать образцы по конвейеру сначала на облучение, а затем под детектором для измерения их активности, то мы, очевидно, получили бы удобный метод промышленного контроля.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. L. Anderson and B. T. Feld, *Rev. Sci. Instr.* **18**, 186 (1947).
2. H. L. Anderson, F. Fermi, J. H. Roberts and M. D. Whitaker, Atomic Energy Commission, MDDC 80 (Jan. 28, 1947).
3. M. V. Ardenne and F. Bernhard, *Z. f. Physik* **122**, 740 (1944).
4. H. A. Bethe and R. Bacher, *Rev. Mod. Phys.* **8**, 83 (1936); **9**, 69 (1937).
5. N. Bohr, *Science* **86**, 161 (1937).
6. C. T. Borkowski, *Ann. Chem.* **21**, 348 (1949).
7. G. E. Boyd and D. N. Hume, *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, Chap. XII, Atomic Energy Commission, 1946.
8. H. Brown and E. Goldberg, Atomic Energy Commission, AECD 2296 (Sept. 10, 1948).
9. S. Brown, *Nucleonics* **2**, 10 (1948); **3** 50 (1948).
10. H. M. Clark and J. M. Jones, *Nucleonics* **2**, 25 (1948).
11. H. M. Clark and R. T. Overman, Atomic Energy Commission MDDC 1329 (Sept. 24, 1947).
12. E. T. Clarke and J. W. Irvine, *Phys. Rev.* **66**, 231 (1944).
13. L. G. Elliot and M. Deutsch, *Phys. Rev.* **64**, 321 (1943).
14. R. Fluary, *Nucleonics* **2**, 28 (1948); **3**, 46 (1948).
15. G. V. Hevesy and H. Levi, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math.-fys. Medd.* **14** [5] (1936); **15** [11] (1938).
16. A. H. Jaffey, T. P. Kohman and T. A. Crawford, *Manual on the Measurement of Radioactivity*, Chicago, II, Argonne National Laboratory, 1946.
17. T. W. Jones and R. T. Overman, Oak Ridge National Laboratory Report, Mon. C—399, AECD 2367 (Nov. 1, 1948).
18. J. W. Kennedy and G. T. Seaborg, *Phys. Rev.* **57**, 843 (1940).
19. B. H. Ketelle and G. E. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2000 (1947).
20. D. T. P. King and W. J. Henderson, *Phys. Rev.* **56**, 1169 (1939).
21. T. P. Kohman, *Anal. Chem.* **21**, 352 (1949).
22. W. F. Libby, *Anal. Chem.* **19**, 2 (1947).
23. M. S. Livingston, *J. Applied Physics* **15**, 128 (1944).
24. J. Martelly and P. Süe, *Bull. soc. chim.* **103**, 4.0 (1946).
25. H. W. Newson, *Phys. Rev.* **51**, 620 (1947).
26. E. Pollard and W. L. Davidson, *Applied Nuclear Physics*, стр. 135.
27. A. F. Reid, *Rev. Sci. Instr.* **18**, 501, 556 (1947).
28. B. Russell, D. Sachs, A. Wattenberg and R. Fields, *Phys. Rev.* **73**, 545 (1948).
29. E. Rutherford, J. Chadwick and C. D. Ellis, *Radiations from Radioactive Substances*, Chap. I, London, Cambridge University Press, 1930.
30. R. Sagane, M. Eguchi and J. Shigeta, *J. Phys. Math. Soc. Japan* **16**, 383 (1942).
31. G. T. Seaborg, *Chem. Rev.* **27**, 1 (1940).
32. G. T. Seaborg and J. J. Livingood, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1787 (1938).
33. G. T. Seaborg and I. Perlman, *Rev. Mod. Phys.* **20**, 585 (1948).

34. F. G. P. Seidl and S. P. Harris, *Rev. Sci. Instr.* **18**, 897 (1947).
  35. K. Siegbahn, *Arkiv Mat., Astron., Fys.* **33A** [10] (1946).
  36. L. W. Smith and P. G. Kruger, *Bull. Am. Phys. Soc.* **23**, 8 (1948).
  37. C. A. Tobias and R. W. Dunn, Atomic Energy Commission, AECD 2099-B (July 9, 1948)
  38. H. Tyren, Svedberg Memorial Volume, стр. 224, Uppsala, Almqvist and Wiksells, 1945.
  39. K. Way, G. E. Boyd, N. Dismuke, H. A. Levy, H. Schweinier and R. W. Stoughton, *Nucleonics* **2** (1948).
  40. K. Way and G. Haines, Atomic Energy Commission, ACED 2, 138 (Feb. 29, 1948).
  41. E. O. Wollan and C. G. Shull, *Nucleonics* **3**, 8 (1948).
  42. N. H. Woodruff and S. A. Lough, Preparation and Procurement of Radioactive Materials, Symposium on Nucleonics and Analytical Chemistry, Division of analytical and micro Chemistry, Am. Chem. Soc. Evanston, IL, August 1948.
  43. L. R. Zumwalt, Division of Physical and Inorganic Chemistry, 112th Meeting of the American Chemical Society, New York, September 1947, Oak Ridge National Laboratory Report, Mon C-397 (Feb. 28, 1948).
-