

Возможности применения Ge(Li)-детекторов

для анализов по естественной радиоактивности

шумилин и. п.

Возможности применения Ge(Li)-детекторов в аналитических целях изучались на основании экспериментальных исследований спектров γ -излучения образцов окиси-закиси урана, настурана (до и после прокаливания при температуре 1000° С), монацита, ^{210}Pb , ^{230}Tb , ^{234}Pa и калибровочного препарата радия. Образцы готовились на силикатной основе и представляли собой измельченные до 200 меш. порошки массой 10 г.

Измерения выполнялись на 2048-канальном анализаторе с детекторами объемом 0,5 и 10 см³ при разрешении 0,5 и 2 кэв на уровне 100 кэв.

Высокая разрешающая способность детектора объемом 0,5 см³ видна из рис. 1 и 2, характеризующих спектры γ -излучения образцов настурана и монацита в области низких энергий квантов.

Абсолютная погрешность энергетической привязки фотопиков, полученных на спектрометре

с разрешением 0,5 кэв, не превышала 0,1—0,2 кэв, а при разрешении 2 кэв составила 0,5—1,0 отн.%. На основании этих данных спектр естественной радиоактивности дифференцирован по группам элементов, между которыми в рудных образцах могут быть неопределенные соотношения [1].

Выделено излучение групп тория (^{232}Th , ^{228}Ra , ^{228}Ac , ^{228}Th , ^{228}Ra), торона (^{220}Rn , ^{216}Po , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{212}Po , ^{208}Tl), калия (^{40}K), радия (^{210}Pb , ^{210}Bi , ^{210}Po), радона (^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po , ^{210}Tl), радия (^{226}Ra), иония (^{230}Th), урана (^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{234}Th , ^{234}Pa , ^{231}Th) и протактиния (^{231}Pa с продуктами распада). Прокалывание образца настурана позволило выполнить указанную дифференциацию с выделением спектра γ -излучения группы протактиния без образцов протактиния, актиния и без поправок на влияние вещественного состава на основании следующих формул:

$$I_{\text{Rn}} = \frac{1}{1-n} (I_{\text{a}} - I_{\text{п}}) = 1,14 (I_{\text{a}} - I_{\text{п}}); \quad (1)$$

$$I_{\text{Pa}} + I_{\text{Io}} + I_{\text{Ra}} + I_{\text{RaD}} = \frac{1}{1-n} (I_{\text{п}} - nI_{\text{a}}) - I_{\text{U}} = 1,14I_{\text{п}} - 0,14I_{\text{a}} - I_{\text{U}}, \quad (2)$$

где I_{Rn} , I_{Pa} , I_{Io} , I_{Ra} , I_{RaD} , I_{U} — интенсивность γ -излучения группы радона, протактиния, иония, радия (без продуктов распада), RaD

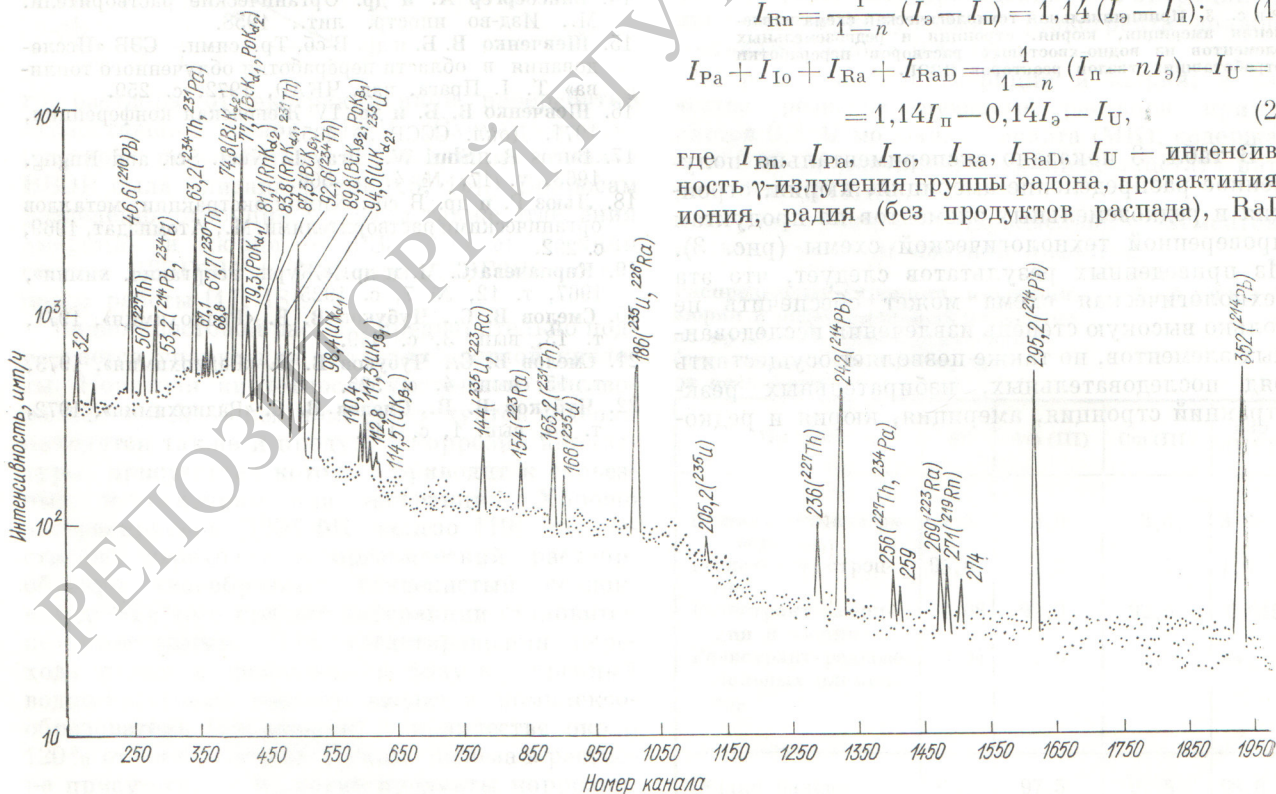


Рис. 1. Спектр γ -излучения образца настурана.

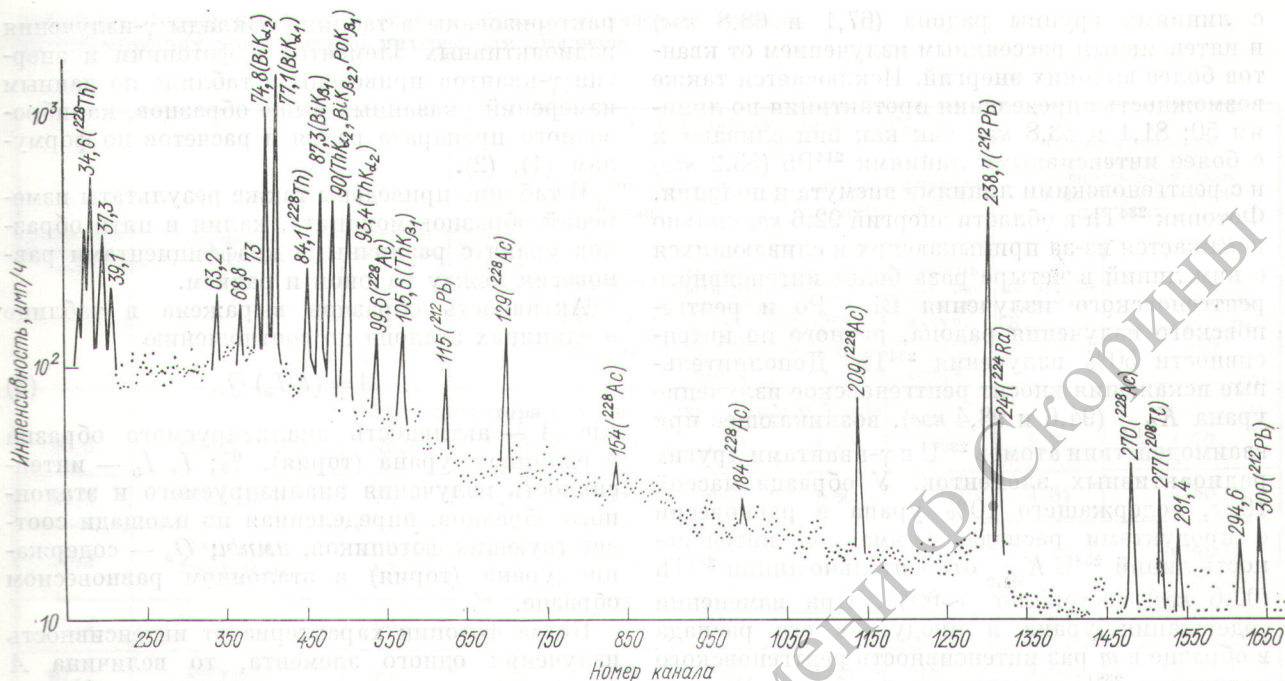


Рис. 2. Спектр γ -излучения образца монацита.

и урана (образца окиси-закиси урана); I_p , I_n — интенсивность γ -излучения эталонных образцов настурана до и после прокаливания; n — количество радона, оставшееся в образце после прокаливания, относительно его первоначального количества (в данном случае $n = 0,123$).

Формулы (1), (2) получены на основании известного факта [1], что после прокаливания при 1000°C содержание элементов группы радона в образце и создаваемое ими излучение уменьшаются примерно на порядок. При этом вещественный состав образца, а также содержание всех других элементов и их излучение не изменяются. Анализ спектров излучения радиоактивных элементов с привлечением формул (1) и (2) и литературных сведений об энергиях и выходах γ -квантов [2—6] позволяет сделать следующие выводы. При измерении на спектрометре с разрешением $0,5\text{ кэВ}$ (см. рис. 1, 2) наиболее отчетливо выделяются линии рентгеновского $K_{\alpha_{1,2}}$ -излучения ^{214}Bi (74,8 и 77,1 кэВ). Эти линии могут быть использованы для определения элементов группы радона в урановых рудах, не содержащих тория, так как аналогичное излучение характерно для элементов ториевого ряда. В комплексных рудах радон лучше определять по линиям ^{214}Pb (242, 295,2 и 352 кэВ), а элементы ториевого ряда —

по линиям ^{228}Ac (129 кэВ) и ^{212}Pb (238,7 кэВ). Возможность определения ^{230}Th и ^{210}Pb ограничивается энергетическими линиями 67,7 и 46,6 кэВ соответственно. Других линий в их спектре не зафиксировано.

Излучение ^{234}U характеризуется одной незначительной по интенсивности линией 53,3 кэВ, но выделить ее очень трудно, так как она сливается в одном фотопике с линией ^{214}Pb (53,2 кэВ), интенсивность которой на порядок больше.

Элементы группы протактиния можно определять по линии ^{227}Th (50 кэВ) и по линиям рентгеновского $K_{\alpha_{1,2}}$ -излучения ^{219}Rn (81,1 и 83,8 кэВ), но в последнем случае необходимо учитывать аналогичное, хотя и менее интенсивное, излучение ^{222}Rn , а также ядерное излучение ^{231}Th (84,2 кэВ). Для определения ^{238}U можно использовать интенсивные энергетические линии 92,6 и 63,2 кэВ, а для определения ^{226}Ra — фотопик в области спектра 186 кэВ, образующийся в результате наложения двух интенсивных линий разных энергий, принадлежащих ^{226}Ra (186,2 кэВ) и ^{235}U (185,8 кэВ).

Возможности применения спектрометров с разрешением 2 кэВ для анализов в низкоэнергетической области спектра (30—120 кэВ) весьма ограничены. Линия ^{230}Th (67,7 кэВ) в данном случае не выделяется, так как она сливается

с линиями группы радона (67,1 и 68,8 кэв) и интенсивным рассеянным излучением от квантов более высоких энергий. Исключается также возможность определения протактиния по линиям 50; 81,1 и 83,8 кэв, так как они сливаются с более интенсивными линиями ^{214}Pb (53,2 кэв) и с рентгеновскими линиями висмута и полония. Фотопик ^{234}Th в области энергий 92,6 кэв сильно искажается из-за примыкающих и сливающихся с ним линий в четыре раза более интенсивного рентгеновского излучения $\text{Bi} + \text{Po}$ и рентгеновского излучения радона, равного по интенсивности 50% излучения ^{234}Th . Дополнительные искажения вносит рентгеновское излучение урана $K_{\alpha_{1,2}}$ (94,6 и 98,4 кэв), возникающее при взаимодействии атомов ^{238}U с γ -квантами других радиоактивных элементов. У образца массой 10 г, содержащего 10% урана в равновесии с продуктами распада, суммарная интенсивность линий ^{238}U $K_{\alpha_{1,2}}$ относительно линии ^{234}Th (92,6 кэв) составляет ~60%. При изменении содержания урана и продуктов его распада в образце в m раз интенсивность рентгеновского излучения ^{238}U изменяется в m^2 раз. Все это значительно осложняет определение урана в указанном участке спектра.

Вместе с тем детекторы увеличенного объема с разрешением 2—3 кэв позволяют использовать для аналитических целей жесткую область спектра. Содержание радона в данном случае рационально определять по линиям ^{214}Pb (295; 352 кэв) и ^{214}Bi (609 кэв), а тория по линиям ^{228}Ac (338; 908; 960, 1600 кэв) и ^{208}Tl (583 кэв). Радий, как и в предыдущем случае, может быть найден по фотопику 186 кэв. Для определения протактиния лучше всего использовать фотопик в области энергий 270 кэв, образующийся в результате наложения линий, принадлежащих элементам группы протактиния ^{223}Ra (269 кэв), ^{219}Rn (271 кэв), группы тория ^{228}Ac (270 кэв) и группы радона (274 кэв). Уран можно определять по фотопику в области энергий 144 кэв, который образуется в результате наложения линий ^{235}U (143,8 кэв) и ^{223}Ra (144 кэв), и по линии ^{234}Pa (1000 кэв). Интенсивность всех остальных линий групп урана и протактиния составляет менее 5% от интенсивности рассеянного излучения под соответствующими фотопиками, а некоторые из них, кроме того, сливаются в одном фотопике с более интенсивными линиями других элементов [например, линии ^{234}Pa (256; 743; 767 и 787 кэв) с линиями ^{214}Bi (259; 742; 769 и 787 кэв) и ^{227}Th (256 кэв)].

Все участки спектра, представляющие практический интерес для аналитических работ, охарактеризованы в таблице.

Вклады γ -излучения радиоактивных элементов в фотопики и энергии γ -квантов приведены в таблице по данным измерений указанных выше образцов, калибровочного препарата радия и расчетов по формулам (1), (2).

В таблице приведены также результаты измерений образцов монацита, калия и пяти образцов урана с различными коэффициентами равновесия между радонем и радием.

Активность образцов выражена в таблице в единицах эталона по соотношению

$$A = (I/I_0) Q_0 \quad (3)$$

где A — активность анализируемого образца в единицах урана (тория), %; I, I_0 — интенсивность излучения анализируемого и эталонного образцов, определенная по площади соответствующих фотопиков, имп/ч ; Q_0 — содержание урана (тория) в эталонном равновесном образце, %.

Когда фотопик характеризует интенсивность излучения одного элемента, то величина A равна содержанию этого элемента в образце, выраженному в единицах эталона. Если же в фотопике сливаются линии нескольких элементов, то A соответствует содержанию этих элементов только в частном случае, когда равновесие между ними не нарушено (см. таблицу).

Для надежного определения A в низкоэнергетической области спектра в результате измерений необходимо вводить поправку на влияние вещественного состава или применять эталоны, близкие по составу к анализируемым образцам.

Из таблицы видно, что при анализах в области энергий 40—80 кэв с 10%-ным урановым эталоном результаты измерений образцов, содержащих 4,2% урана, завышены на 10—15%, а из сравнения спектров излучения калибровочного препарата радия (тонкий слой для γ -квантов) и образца настурана следует, что в образце поглощается примерно половина квантов с энергией 50—60 кэв.

Существенную ошибку в измерения вносит погрешность определения интенсивности рассеянного излучения под фотопиками. Ошибка значительно уменьшается, если образцы перед измерениями прокалить, так как при этом интенсивность рассеянного излучения резко падает.

При нарушениях радиоактивного равновесия между элементами, излучение которых создает фотопик, для расчета результатов анализов следует решить линейную систему из k уравне-

Результаты измерений радиоактивных образцов в участках спектра, представляющих практический интерес для анализов

Энергия в фотопике, <i>кэв</i>	Элементы, создающие фотопик	Энергия квантов, <i>кэв</i>	Доли излучения (α_i) в фотопике, отн. ед.	Уран-радиевый эталон (10% U)				Образец, содержащий 4,2% U (интенсивность излучения в фотопике в единицах урана, %)	
				до прокаливания ($K_{\text{равн}} = 100\%$)		после прокаливания ($K_{\text{равн}} \text{ Rn с Ra} = 19\%$)		до прокаливания ($K_{\text{равн}} = 100\%$)	после прокаливания ($K_{\text{равн}} \text{ Rn с Ra} = 32\%$)
				интенсивность излучения в фотопике, <i>имп/ч</i>	интенсивность рассеянного излуч. под фотопиком, <i>имп/ч</i>	интенсивность излучения в ед. U, %	интенсивность рассеянного излуч. под фотопиком, <i>имп/ч</i>		
Объем детектора 0,5 см³, разрешение 0,5 кэв									
46,6	²¹⁰ Pb(RaD)	46,6	1,00	6500	3200	9,70	1900	4,77	4,72
50,0	²²⁷ Th(RdAc)	50,0	1,00	600	3500	9,80	1800	4,81	4,80
53,2	²³⁴ U(UII) ²¹⁴ Pb(RaB)	53,3 53,2	0,1 0,9	2100	3570	2,70	2000	4,87	1,89
63,2	²³⁴ Th(UX ₁)	63,2	1,0	7900	5000	9,95	1870	4,60	4,60
67,7	²³⁰ Th(To)	67,7	1,00	690	3900	9,85	1800	4,62	4,78
74,8	²¹⁴ Pb(RaB)	74,8	1,00	13100	6700	2,20	2700	4,47	1,44
77,1	²¹⁴ Pb(RaB)	77,1	1,0	22880	5900	2,10	2100	4,46	1,36
81,1	²²³ Ra(AcX) ²²⁶ Ra(Ra)	81,1 81,1	0,75 0,25	1370	2890	9,78	1540	4,23	4,30
83,8	²²³ Ra(AcX) ²²⁶ Ra(Ra) ²³¹ Th(UY)	83,8 83,8 84,2	0,65 0,20 0,15	3460	4300	10,10	2000	4,33	4,27
92,6	²³⁴ Th(UX ₁)	92,6	1,00	9000	3600	9,89	2400	4,16	4,12
186,0	²³⁵ U(AcU) ²²⁶ Ra(Ra)	185,8 186,2	0,40 0,60	2650	1750	10,20	500	4,15	4,15
242,0	²¹⁴ Pb(RaB)	242,0	1,00	1500	770	1,80	250	4,16	1,41
295,2	²¹⁴ Pb(RaB)	295,2	1,00	3000	350	2,00	100	4,30	1,45
352,0	²¹⁴ Pb(RaB)	352,0	1,00	3500	500	1,90	170	4,20	1,25
129,0	²²⁸ Ac(MsThII)	129,0	1,00	520	420	—	—	—	—
238,7	²¹² Pb(ThB)	238,7	1,00	1900	320	—	—	—	—
Объем детектора 10 см³, разрешение 2 кэв									
144,0	²³⁵ U(AcU) ²²³ Ra(AcX)	143,8 144,0	0,70 0,30	5900	70200	10,10	19500	—	—
186,0	²³⁵ U(AcU) ²²⁶ Ra(Ra)	185,8 186,2	0,40 0,60	47000	85000	9,95	19000	—	—

Энергия в фотопике, кэв	Элементы, создающие фотопик	Энергия квантов, кэв	Доли излучения (a_i) в фотопике, отн. ед.	Уран-радиевый эталон (10%U)				Образец, содержащий 4,2% U (интенсивность излучения в фотопике в единицах урана, %):	
				до прокаливания ($K_{\text{равн}} = 100\%$)		после прокаливания ($K_{\text{равн}} \text{ Rn с Ra} = 19\%$)		до прокаливания ($K_{\text{равн}} = 100\%$)	после прокаливания ($K_{\text{равн}} \text{ Rn с Ra} = 32\%$)
				интенсивность излучения в фотопике, имп/ч	интенсивность рассеянного излуч. под фотопиком, имп/ч	интенсивность излучения в ед. U, %	интенсивность рассеянного излуч. под фотопиком, имп/ч		
270,0	$^{223}\text{Ra}(\text{AcX})$ $^{219}\text{Rn}(\text{An})$ $^{214}\text{Pb}(\text{RaB})$	269,0 271,0 274,0	0,70 0,30	6450	45650	7,40	8270	—	—
1000,0	$^{234}\text{Pa}(\text{UX}_2)$	1000,0	1,00	500	4500	9,80	700	—	—
295,0	$^{214}\text{Pb}(\text{RaB})$	295,0	1,00	63000	34000	1,16	6000	—	—
352,0	$^{214}\text{Pb}(\text{RaB})$	352,0	1,00	96630	34100	1,30	5200	—	—
609,0	$^{214}\text{Bi}(\text{RaC})$	609,0	1,00	47000	14000	1,20	2300	—	—
270,0	$^{228}\text{Ac}(\text{MsThII})$	270,0	1,00	4850	11000	—	—	—	—
338,0	$^{228}\text{Ac}(\text{MsThII})$	338,0	1,00	8800	9800	—	—	—	—
908,0	$^{228}\text{Ac}(\text{MsThII})$	908,0	1,00	4460	2000	—	—	—	—
960,0	$^{228}\text{Ac}(\text{MsThII})$	960,0	1,00	3000	2000	—	—	—	—
1600,0	$^{228}\text{Ac}(\text{MsThII})$	1600,0	1,00	2300	1100	—	—	—	—
583,0	$^{208}\text{Tl}(\text{ThC}''')$	583,0	1,00	10500	7800	—	—	—	—
1460,0	$^{40}\text{K}(\text{K})$	1460,0	1,00	75	15	—	—	—	—

Примечание. Для элементов ториевого ряда и калия приведена интенсивность излучения ториевого и калиевого образцов, содержащих 10% тория и 50% калия соответственно. При измерении на детекторе объемом 10 см³ коэффициент равновесия Rn с Ra в эталоне после прокаливания составляет 12%.

ний [1]:

$$A_i = \sum_{i=1}^{i=k} a_i Q_i, \quad (4)$$

где A_i — активность образца в выбранных для анализа участках спектра, рассчитанная по формуле (3); k — число радиоактивных групп, излучение которых создает фотопик; a_i — коэффициенты, характеризующие вклады излучения этих групп в соответствующие фотопики при равновесии между группами, отн. ед.; Q_i — содержание определяемых элементов в образце в единицах эталона, %.

В частности, при определении U, Ra и Pa по линиям 92,6; 186 и 83,8 кэв на детекторе с разрешением 0,5 кэв система уравнений и формулы для расчета результатов анализов

на основании данных таблицы имеют вид

$$\begin{aligned} A_{186} &= 0,4Q_U + 0,6Q_{\text{Ra}}; \\ A_{83,8} &= 0,15Q_U + 0,20Q_{\text{Ra}} + 0,65Q_{\text{Pa}}; \\ Q_U &= A_{92,6}; \\ Q_{\text{Ra}} &= 1,66A_{186} - 0,66A_{92,6}; \\ Q_{\text{Pa}} &= 1,54A_{83,8} - 0,51A_{186} - 0,03A_{92,6}. \end{aligned}$$

При определении U, Ra, Pa, Rn и Th по линиям 144; 186; 270; 352 и 338 кэв на детекторе объемом 10 см³ необходимо знать вклад излучения тория в фотопик 270 кэв относительно вклада уран-радиевого эталона (по данным таблицы он равен $\frac{4850}{6450} = 0,75$) и рассчитать по фотопику 338 кэв содержание тория. В этих

условиях в соответствии с данными таблицы система уравнений и формулы анализа будут иметь вид

$$A_{270} = 0,7Q_{Pa} + 0,3Q_{Rn} + 0,75Q_{Th};$$

$$A_{186} = 0,4Q_U + 0,6Q_{Ra};$$

$$A_{144} = 0,7Q_U + 0,3Q_{Pa};$$

$$Q_{Th} = A_{338};$$

$$Q_{Rn} = A_{352};$$

$$Q_{Pa} = 1,43A_{270} - 0,43A_{352} - 1,07A_{338};$$

$$Q_U = 1,43A_{144} + 0,18A_{352} - 0,61A_{270} + 0,46A_{338};$$

$$Q_{Ra} = 1,67A_{186} - 0,96A_{144} + 0,41A_{270} - 0,12A_{352} - 0,31A_{338}.$$

Для прокаленного образца настурана (см. таблицу) $A_{338} = 0$; $A_{352} = 1,3\%$; $A_{270} = 7,40\%$; $A_{186} = 9,95\%$; $A_{144} = 10,10\%$. Отсюда содержание радиоактивных элементов в образце: $Q_{Th} = 0$; $Q_{Rn} = 1,3$; $Q_{Pa} = 10,02\%$; $Q_U = 10,17\%$; $Q_{Ra} = 9,8\%$.

Уравнения и формулы анализа для других участков спектра, охарактеризованных в таблице, выводятся аналогично.

Таким образом, Ge(Li)-детекторы могут применяться для анализа радиоактивных руд и продуктов их технологической переработки. Чувствительность анализов может быть существенно повышена за счет увеличения массы анализируемого материала и размера детекторов.

Поступила в Редакцию 25/IV 1973 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Железнова Е. И., Шумилин И. П., Юфа Б. Я. Радиометрические методы анализа естественных радиоактивных элементов. М., «Недра», 1968.
2. Бобров В. А. Лабораторный гамма-спектрометрический анализ естественных радиоактивных элементов. Новосибирск, «Наука», 1974.
3. Джелепов Б. С., Сергеев В. О., Пеккер Л. К. Схемы распада радиоактивных ядер. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
4. Коган Р. П., Назаров И. М., Фридман Н. Д. Основы гамма-спектрометрии природных сред. М., Атомиздат, 1969.
5. Dumesnil P., Andrieux C. *Industr. Atomiques*. 1970, № 14.
6. Williams D. The γ -ray spectra of pitchblende and monazite (10–200 keV) obtained with a lithium-drift germanium detector. *Electronic and Applied Physics Division Atomic Energy Research Establishment, Harwell*, 1966.

ПОРЯДОК ДЕПОНИРОВАНИЯ СТАТЕЙ

Депонирование статей осуществляется или по просьбе авторов, или по решению редакционной коллегии журнала.

В журнале печатаются подробные аннотации статей, а полные тексты хранятся в редакции в течение пяти лет и высылаются читателям по их требованию наложенным платежом. Объем аннотации не должен превышать 2 стр. машинописного текста, а объем депонируемого текста — 12 стр. В отдельных случаях в аннотацию можно включить рисунок, таблицу, основные формулы и т. п. (уменьшив соответственно объем текстового материала аннотации).

Депонированные статьи являются научными публикациями и учитываются при защите диссертаций.

Статьи, представленные для депонирования, должны быть окончательно обработаны авторами и пригодны для фотографического воспроизведения.

Копии текстов депонированных статей рассылаются читателям по их запросам без ограничений. При оформлении заказа на тексты необходимо указывать регистрационный номер статьи, который помещен в конце аннотации. Советским читателям копии высылаются наложенным платежом; цена одной копии 40 коп.

Заказы направлять в редакцию по адресу: 101876, Москва, Центр, ул. Кирова, 18. Телефон для справок: 223-51-89.