

22. Gay R., Sher R. In: Proc. Conf. Nucl. Cross Sect. and Technology, Washington, 1975, v. 11, p. 587.
23. Горбачев В. М., Замятин Ю. С., Лбов А. А. Взаимодействие излучений с ядрами тяжелых элементов и деление ядер. Справочник. М., Атомиздат, 1976.
24. Northcliffe L., Schilling R., «Nucl. Data Tabl.», N. Y. Academ. Press., 1970, v. 7, N 3—4, p. 223.
25. Nitzki V., Matzke H., «Phys. Rev.», В, 1973, v. 8, p. 1894.
26. Баранов С. А., Зеленков А. Г., Кулаков В. М. «Атомная энергия», 1976, т. 41, вып. 5, с. 342.
27. Bair J., Haas F. «Phys. Rev. C.», 1973, v. 7, p. 1356.
28. Bair J., Willard H. «Phys. Rev.», 1962, v. 128, p. 299.
29. Chouraque G. e.a. «Le Journ. Physique», 1970, v. 31, p. 249.
30. Bonner T. e.a. «Phys. Rev.», 1956, v. 102, p. 1348.

Поступила в Редакцию 17.07.78

УДК 543.53

К вопросу об инструментальном нейтронно-активационном анализе субмиллиграммовых навесок геохимических проб

ДРЫНКИН В. И., КАРУС Е. В., НАРТИКОВЕВ В. Д., БЕЛЕНЬКИЙ Б. В., КЕРЗИН А. Л.

При геохимических исследованиях все более остро встает вопрос многоэлементного анализа малых веществ (1—5 мг). Это связано с необходимостью анализа мономинеральных фракций вплоть до единичных зерен, включений в кристаллы и т. д. Кроме того, часто анализируются уникальные пробы, большее количество которых получить из исследуемого материала невозможно (образцы лунного грунта, керны сверхглубоких скважин и т. д.) и желательно их сохранить для других исследований.

При проведении анализа субмиллиграммовых навесок возникают проблемы, обычно не рассматриваемые при инструментальном нейтронно-активационном анализе (ИНАА).

1. Выбор способа упаковки, обеспечивающего отсутствие привноса элементов из материала упаковки в пробу, и сохранность проб даже при длительных облучениях в ядерном реакторе (100—200 ч).

2. Выбор системы эталонирования, гарантирующей получение достоверных результатов с минимально возможной погрешностью.

Многие способы упаковки проб для облучения в ядерном реакторе (полиэтиленовая пленка, кварцевые ампулы; фенолформальдегидная смола) при анализе субмиллиграммовых навесок мало пригодны [1]. Дело в том, что для малой навески требуется последующая переупаковка в неактивный материал, поскольку активность примесей в упаковочном материале становится сравнимой с активностью пробы. Кроме того, при облучении >60 ч полиэтиленовая пленка разрушается (из-за совместного воздействия температурного и радиационного разогрева) и образует с материалом пробы единую массу, разделение которой невозможно. Упаковка проб в кварцевые ампулы также делает переупаковку практически невозможной, поскольку, в силу чрезвычайно малого размера отдельных зерен минералов, упаковку и переупаковку проб необходимо вести под бинокуляром.

Упаковочным материалом, удовлетворяющим практически всем требованиям, является алюми-

ниевая фольга. Она не разрушается даже при длительных облучениях. Упаковка и извлечение из нее проб просты и не требуют специальных приемов.

Однако возникает вопрос о возможном загрязнении вещества пробы во время облучения привносом некоторых элементов из упаковочного материала. В связи с этим был проведен специальный эксперимент, материал для которого должен удовлетворять следующим требованиям:

- иметь слабо активирующуюся матрицу;
- обладать как можно более низким уровнем содержания элементов — примесей (10^{-7} — 10^{-9} мас. %), чтобы на фоне их активности можно было заметить и количественно оценить активность от внедренных при облучении элементов из материала упаковки и остатков реактивов;
- иметь большую абсорбционную поверхность (1 — 2 см²) для накопления стороннего материала в количестве, достаточном для оценки;
- иметь поверхность, легко поддающуюся обработке при удалении загрязнений.

Предварительные исследования различных материалов показали, что материалом, наиболее удовлетворяющим вышеперечисленным требованиям, является синтетический кварц, в котором количество различных примесей находится на уровне 10^{-7} — 10^{-9} мас. % (Na — $n \times 10^{-4}$ и Sr — $n \times 10^{-5}$ %).

Десять пластинок синтетического кварца массой 0,5—1,2 г и поверхностью ~ 1 — 2 см² перед облучением были протравлены в течение часа в растворе HNO₃ (1:1) с последующей промывкой в бидистиллированной воде и абсолютизированном спирте, после чего упакованы в алюминиевую фольгу, также предварительно обработанную спиртом и бидистиллированной водой, и облучены в течение 100 ч в потоке $1,2 \times 10^{13}$ нейтр./см²·с в реакторе ТВР.

В качестве эталона были применены небольшие таблетки из фенолформальдегидной смолы (ФФС) массой 1—2 мг с различным содержанием микроэлементов [2]. Абсолютное содержание элементов

Результаты оценки уровня возможных загрязнений от упаковочного материала

Таблица 1

Материал	Na × 10 ⁻⁴ , %			Fe × 10 ⁻⁶ , %			Cr × 10 ⁻⁶ , %			Au × 10 ⁻⁸ , %			Sb × 10 ⁻⁸ , %		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Синтетический кварц Алюминиевая фольга	1,9	1,9	—	0,43	0,27	0,16	15,7	11,3	4,4	0,75	0,05	0,70	12,0	5,5	6,5
	—	—	—	1100	—	—	2500	—	—	8,6	—	—	390	—	—
Материал	Sc × 10 ⁻⁸ , %			Co × 10 ⁻⁸ , %			Zn × 10 ⁻⁸ , %			Hf × 10 ⁻⁸ , %			La × 10 ⁻⁶ , %		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Синтетический кварц Алюминиевая фольга	0,6	0,5	0,1	4,9	4,4	0,5	10,4	6,2	4,2	0,9	0,84	0,06	0,4	0,4	—
	575	—	—	1950	—	—	13000	—	—	72,5	—	—	31,5	—	—

1 — среднее содержание элемента в кварцах до травления в HNO₃;
2 — то же, после травления в HNO₃;
3 — разность между 1 и 2, абс. %.

В эталонах позволило рассчитать очень низкую концентрацию их в облученном синтетическом кварце. В то же время малые размеры эталонов и относительно высокая концентрация микроэлементов в них позволили пренебречь возможным загрязнением от фольги.

Все облученные пробы были разделены на две части по пять образцов в каждой. Измерения наведенной активности проводили в два цикла — через 3 и 10 дней остывания по следующей схеме:

— измеряли наведенную активность освобожденного от фольги кварца;

— измеренные образцы подвергали травлению в разведенной HNO₃, после чего промывали водой;

— вторично измеряли наведенную активность тех же образцов.

Во втором цикле измеряли также наведенную активность алюминиевой фольги. В первом цикле определяли концентрацию Na, Cr, Au; во втором — Fe, Cr, Au, Sb, Sc, Co, Zn, Hf, La. Результаты измерений приведены в табл. 1. Из рассмотрения данных можно сделать следующие выводы:

— уровень загрязнений незначителен для Sc, Co, Hf, La при содержании $n \times 10^{-7}\%$, Na — $n \times 10^{-4}\%$, Fe и Cr — $n \times 10^{-5}\%$.

— для Au содержание меняется в десятки раз на уровне $n \times 10^{-9}\%$, что объясняется наличием загрязнений, в том числе и от реактивов;

— уровень содержания для Au и Sb, при котором влияние загрязнения незначительно, оценивается $n \times 10^{-7}$ мас. %, где $n \geq 4$;

— содержание примесей в фольге превышает на 2—4 порядка содержание тех же элементов в синтетическом кварце до травления.

Вторая группа задач, возникших при анализе, связана с созданием системы эталонов. Дело в том, что паспортные данные имеющихся стандартных образцов состава (СОС) горных пород как отечественных, так и зарубежных предусматривают минимально представительную навеску 50—100 мг, что на два порядка превосходит навеску анализируемых проб. Использование в качестве эталона минимально представительной навески, рекомендуемой паспортом, затрудняет проведение анализа из-за разницы в загрузке спектрометрического тракта при измерениях в единой геометрии. Поэтому желательно при использовании СОС в качестве эталона применять навески, сравнимые с навесками анализируемых проб. Однако при таком способе необходимо знать погрешность, получаемую за счет эталонирования.

Для решения этой задачи было взято по пять навесок массой 1—2 мг: СОС СГД-1А, СТ-1А, СГ-1А (СССР) и ВСР-1 (США). Отобранные навески упаковывали в алюминиевую фольгу и облучали в течение 200 ч в реакторе ТВР потоком $1,2 \times 10^{13}$ нейтр./см²·с. После облучения навески переупаковывали в неактивный материал. Измерения наведенной активности проводили в два этапа: 1) в первые два дня после облучения измеряли активность Na, K, Mn; 2) через 30 дней после облучения измеряли активность Fe, Co, Sc, Hf, Ce, Eu и Th.

В табл. 2 приведены результаты по оценке суммарной погрешности по элементам в указанных стандартах. Анализ данных показывает, что средние квадратические погрешности могут отличаться в несколько раз для одних и тех же элементов в различных стандартах. Однако учитывая крайне

малые количества определяемых элементов (для некоторых $n \times 10^{-12}$ г), сходимость данных можно считать удовлетворительной. В этой же таблице дано сравнение полученных погрешностей с паспортными значениями доверительных интервалов при надежности $\alpha = 0,95$. Это сравнение также показывает близость σ к паспортным значениям для всех элементов, кроме Na, K, Mn, Fe. Рассматривая данные табл. 2, можно прийти к выводу, что при комплексном использовании стандартов в качестве эталонов сравнения может быть выбран стандарт, при котором погрешность за счет эталонирования будет минимальной, например при анализе Cr — СГД-1А, К — ВСР-1 и т. д. Следует, однако, иметь в виду, что для многих элементов, анализируемых ИНАА, стандарты паспортизированы лишь качественно, поэтому необходимы искусственные сложные эталоны, например на основе ФФС, ликвидирующие этот пробел.

Используя полученные результаты, был проведен ИНАА девяти проб мономинеральных фракций лунного грунта и двух проб монофракций земных пород. Навеска проб составила 1—3 мг. Пробы упаковывали под бинокляром в двойной слой алюминиевой фольги, эталоны — в одинарный слой; в качестве эталонов использовали отечественные (СГ-1А, СТ-1А, СГД-1А) и зарубежные (ВСР-1) стандарты горных пород. Также были использованы эталоны-аналоги стандартов горных пород, приготовленные на основе ФФС. Навески эталонов были выбраны близкими к пробам 1—3 мг. Облучение проб проводили на реакторе

ТВР потоком $1,2 \times 10^{13}$ нейтр./см²·с в течение 200 ч.

После облучения пробы и эталоны (пробы под бинокляром) переупаковывали из алюминиевой фольги в неактивные полиэтиленовые пакеты.

Наведенная активность измерялась в несколько этапов в течение трех месяцев. При этом было определено содержание 18 макро- и микроэлементов. Результаты анализов приведены в табл. 3.

Для ряда элементов (К, Au, Gd, Ta) из-за малой статистики и возможных сторонних помех проведен полуколичественный анализ. Погрешность анализа, обусловленная суммарной погрешностью воспроизводимости и эталонирования, составила для макроэлементов (Ca, Fe, Mn, Na) $5 \div 25$ отн.%, для остальных элементов — $10 \div 30$ отн.% при надежности $\alpha = 0,95$.

Таким образом, в результате проведенной работы оценены уровни содержания элементов, при которых загрязнение проб материалом упаковки (алюминиевая фольга) незначительное. Также определены суммарные погрешности при использовании в качестве эталонов сравнения стандартов горных пород при навесках 1—3 мг. Показано, что при комплексном использовании СОС горных пород и сложных эталонов на основе ФФС можно получить данные с достаточной точностью и достоверностью по большинству макро- и микроэлементов.

Полученные результаты послужили основой для анализа субмиллиграммовых навесок породообразующих минералов лунных и земных горных пород на 18 элементов.

Таблица 2

Результаты оценки неоднородности распределения элементов в стандартных образцах горных пород (навески 1—3 мг)

Стандарт	Na			K			Mn			Fe			Cr			Sc		
	Сп, %	Δ_n	σ	Сп, %	Δ_n	σ	Сп, %	Δ_n	σ	Сп, %	Δ_n	σ	Сп, $\times 10^{-4}$ %	Δ_n	σ	Сп, $\times 10^{-4}$ %	Δ_n	σ
СГД-1А	2,09	1,9	3,3	2,46	1,6	10,9	0,13	7,7	7,6	8,03	1,4	4,3	56	11,5	6,9	27	11,1	3,6
СГ-1А	4,05	1,0	8,3	3,44	1,5	—	0,15	2,6	—	1,58	3,5	17,3	12	25,0	34,3	5	20,0	10,3
СТ-1А	1,58	1,0	4,7	0,58	2,1	3,1	0,17	3,0	9,3	10,7	1,5	8,7	140	7,1	12,5	43	11,6	15,0
ВСР-1 *	2,42	—	4,4	1,37	—	2,6	0,14	—	16,3	9,37	—	12,2	17,6	—	13,7	33	—	9,1
Стандарт	Co			Ni			Ce			Eu			Th					
	Сп, $\times 10^{-4}$ %	Δ_n	σ	Сп, $\times 10^{-4}$ %	Δ_n	σ	Сп, $\times 10^{-4}$ %	Δ_n	σ	Сп, $\times 10^{-4}$ %	Δ_n	σ	Сп, $\times 10^{-4}$ %	Δ_n	σ	Сп, $\times 10^{-4}$ %	Δ_n	σ
СГД-1А	40	12,5	4,0	20	—	3,7	150	6,7	13,6	6,0	16,7	6,7	9	11,1	11,7	—	—	—
СГ-1А	1,4	21,4	15,7	90	—	13,6	67	—	20,9	0,5	—	—	120	10,8	14,2	—	—	—
СТ-1А	46	10,9	8,9	10	—	18,2	22	—	20,3	3,0	33,3	8,3	3	—	20,2	—	—	—
ВСР-1 *	38	—	10,2	4,7	—	17,0	53,9	—	13,3	1,9	—	7,7	6	—	18,3	—	—	—

Сп — паспортное содержание элемента в стандартном образце;

Δ_n — доверительный интервал, отн.% при $\alpha = 0,95$ (паспортное значение);

σ — средняя квадратическая погрешность ИНАА параллельных проб стандартных образцов горных пород, отн.%, при $\alpha = 0,95$.

* Содержание элементов приведено по работе [3].

Результаты ИНАА субмиллиграммовых навесок породообразующих минералов лунного грунта

Образец	Масса, мг	Ca, %	Fe, %	K*, %	Mn, %	Na, %	Co × 10 ⁻⁴ , %	Cr × 10 ⁻⁴ , %	Sc × 10 ⁻⁴ , %	Tb × 10 ⁻⁴ , %	Ce × 10 ⁻⁴ , %	Eu, × 10 ⁻⁴ , %	Hf × 10 ⁻⁴ , %	La × 10 ⁻⁴ , %	Lu × 10 ⁻⁴ , %	Sm, × 10 ⁻⁴ , %	Yb × 10 ⁻⁴ , %	Au * × 10 ⁻⁴ , %	Gd * × 10 ⁻⁴ , %	Ta * × 10 ⁻⁴ , %
Плагиоклазы																				
24.1.6	0,9	0,2	0,2	—	0,04	0,10	1,4	2,7	0,3	1,1	1,0	0,1	0,3	0,3	0,01	0,01	0,1	—	1,3	0,01
24.2.8	0,4	11,8	0,5	1,3	0,05	0,93	2,4	22,8	1,2	1,5	2,7	1,0	1,8	3,5	0,08	0,12	0,1	0,06	0,6	0,001
20.1.9	3,0	14,5	0,2	—	0,02	0,37	1,2	17,2	0,5	0,2	3,1	1,4	0,2	1,8	0,02	0,46	0,2	0,11	1,3	0,001
5СП*	1,7	6,8	0,3	—	—	3,46	0,7	2,2	0,4	0,4	6,1	2,3	0,8	4,6	0,03	0,26	0,1	0,08	0,8	0,03
Пироксены																				
24.1.2	1,6	8,4	18,9	—	0,28	0,07	59,0	233	96,1	—	12,0	0,2	6,4	3,4	0,29	0,67	2,8	0,01	1,5	0,06
24.1.3	1,2	5,8	15,2	—	0,22	0,08	63,5	316	62,6	—	17,0	0,4	2,2	4,1	0,17	0,29	3,2	0,07	4,8	0,08
24.2.2	2,0	6,3	16,7	0,8	0,23	0,52	46,0	1710	71,4	—	16,9	0,3	6,7	8,9	0,19	0,62	2,0	0,05	5,1	0,06
24.2.5	1,3	7,6	20,8	0,1	0,28	0,04	81,9	334	74,8	—	22,2	0,2	0,8	2,4	0,22	0,44	1,2	0,05	6,2	0,11
20.1.4	0,9	3,2	13,9	—	0,21	0,08	37,1	4510	47,6	1,0	17,3	0,2	2,7	2,3	0,99	1,08	5,3	—	2,3	0,03
1.15**	0,8	13,9	11,7	—	0,26	0,18	75,3	161,5	140,7	20,6	13,5	2,0	6,9	6,9	0,65	6,30	3,9	0,07	13,1	0,08
Оливин																				
24.1.9	0,8	1,2	31,0	—	0,32	0,22	68,4	411,3	11,2	1,5	33,6	0,6	1,8	4,0	0,42	2,82	2,5	—	8,4	0,03

* Полуколичественный анализ.

** Монофракции земных пород.

В заключение авторы выражают свою благодарность за помощь в проведении исследований и изменений сотруднику ИГЕМ АН СССР Т. С. Магидовичу, сотрудникам ВНИИЯГГ лаборатории 2 О. В. Горбатьюку и лаборатории 11 Т. И. Ворониной и Т. В. Недоступ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лейпунская Д. И. и др. «Атомная энергия», 1974, т. 37, вып. 5, с. 431.
2. Leypunskaya D. I. e.a. «J. Radioanal. Chem.», 1975, v. 26, p. 293.
3. Flanagan F. «Geochim. et Cosmochim. acta», 1973, v. 37, N 5, p. 1189.

Поступила в Редакцию 11.09.78

УДК 539.163 : 539.124

К расчету выходов фотонейтронов из толстых мишеней в области гигантского резонанса

ИСАЕВ В. И., КОВАЛЕВ В. П.

Как известно [1], выход фотонейтронов из мишени, облучаемой электронами, можно записать в виде

$$B(E_0, Z, T) = \frac{N_0}{A} \int_0^{E_0} l(E_0, Z, T, k) \sigma_{\gamma n}(Z, k) dk, \quad (1)$$

где $B(E_0, Z, T)$ — выход нейтронов на один электрон; T — толщина мишени, г/см²; N_0 — число Авогадро; A, Z — массовое число и атомный номер мишени; E_0, k — энергия падающего электрона и излучаемого фотона соответственно; $\sigma_{\gamma n} = \sigma_{\gamma,1n} + 2\sigma_{\gamma,2n} + 3\sigma_{\gamma,3n} + \sigma_{\gamma,pn} + \bar{\nu}(k) \sigma_{\gamma,f} + \dots$ — суммарное сечение рождения нейтрона фотоном с энергией k в результате реакций $(\gamma, 1n)$,

$(\gamma, 2n)$, $(\gamma, 3n)$, (γ, pn) , (γ, f) и т. д.; $\bar{\nu}(k)$ — среднее число нейтронов на фотоделение; $l(E_0, Z, T, k)$ — длина треков фотонов, г·см⁻²·МэВ⁻¹.

Основную трудность при расчете выходов фотонейтронов представляет нахождение длины треков фотонов. Расчет длины треков на основе ливневой теории не обеспечивает необходимой точности [1], а расчет по методу Монте-Карло трудоемок [2, 3]. Получение простого аналитического выражения для длины треков, позволяющего быстро с достаточной точностью выполнить расчет выхода фотонейтронов, представляет поэтому определенный практический интерес.

В настоящей работе на основе ряда упрощающих предположений о механизме процесса $\bar{e} \rightarrow \gamma$ полу-