

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Применение пневматического транспортера для облучения образцов в реакторе для целей активационного анализа*

М. ШИМКОВА, Я. СЛУНЕЧКО

*Институт ядерных исследований Чехословацкой академии наук,
Ржеж под Прага*

В первой части работы описана функция простого пневматического транспортера, применяемого для кратковременного облучения образцов в реакторе. Контейнер для облучения достигает в трубопроводе скорости 7 м/сек., время, необходимое для транспортировки из места облучения в лабораторию, 5 секунд.

Во второй части работы приводятся примеры практического применения описанного приспособления для целей активационного анализа: определение содержания гафния в образцах циркония, определение количества серебра в образцах сернистого аммония и определение содержания кобальта в образцах биологических материалов и в алюминии.

Применение короткоживущих радиоизотопов для количественного деструктивного и недеструктивного активационного анализа (по сравнению с изотопами, период полураспада которых около часа и больше) требует быстрое перемещение облученных образцов из места облучения к измерительной аппаратуре. В случае применения короткоживущих радиоизотопов существенно сокращается время, необходимое для анализа, а также чувствительность во многих случаях повышается из-за быстрого достижения насыщенной радиоактивности искомого радиоизотопа. Техника облучения простая, если перемещать образцы пневматически. Для более полного использования пневматического приспособления необходимо, кроме недеструктивных анализов, также использование быстрых химических методов выделения искомым примесей. Выгодой применения короткоживущих радиоизотопов в активационном анализе является также возможность быстрого определения их периода полураспада, который является вместе с энергией испускаемых гамма-квантов важной характеристикой для идентификации искомого радиоизотопа. Измерительная аппаратура, в которой главной составной частью является многоканальный анализатор, дополняет комплекс оборудования для быстрого активационного анализа.

Описание пневмопочты

Пневматическая почта в Институте ядерных исследований Чехословацкой академии наук в Ржежи под Прагой состоит в основном из помещенной в горизонтальный канал ядерного реактора типа ВВР-С приемной головки, из трубопровода длиной 35 м и внутренним диаметром 26,5 мм, и двух пылесосов, которые обеспечивают транспортировку образцов. Панель управления и пункт отправки и приема облученных образцов находится в вытяжном шкафу лаборатории. Время облучения можно с помощью реле времени заранее наставить. Реле времени включается автоматически после доставки образца к месту облучения.

* Доклад на Конференции по радиохимии в г. Братислава, ЧССР, 6.—10. сентября 1966 г.

Образцы для облучения помещаются в контейнер длиной 62 мм и диаметром 23 мм. Время доставки образца из реактора в лабораторию 5 секунд.

Во время хода реактора на мощности 2 мегаватта поток нейтронов у дна контейнера $5 \cdot 10^{12}$ н/см² сек. На рис. 1 показано относительное изменение потока нейтронов в зависимости от длины этого контейнера, если принять поток у дна за 100 %. Измерение этого изменения проводилось с помощью кружков медной фольги, помещенных на одинаковых расстояниях друг от друга по длине контейнера. Оказывается, что из-за изменения потока нейтронов нужно для некоторых образцов проводить коррекцию на это изменение.

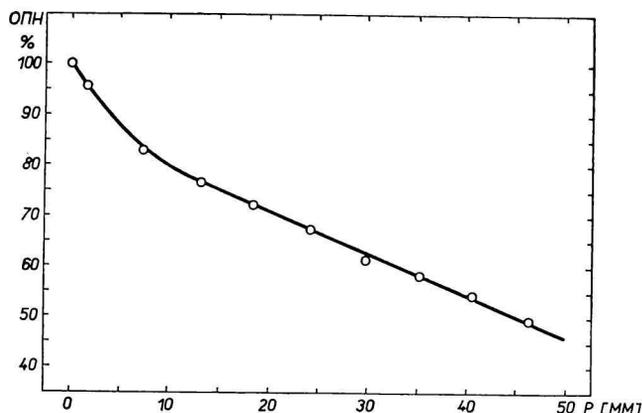


Рис. 1. Изменение нейтронного потока по длине контейнера для облучения.

R[ММ] = расстояние от дна контейнера для облучения;

ОПН = относительный поток нейтронов.

Примеры использования пневмопочты

В качестве примера использования пневматической почты для целей активационного анализа приводятся в данной статье:

- определение гафния в цирконии,
- определение серебра в сернокислом аммонии,
- определение кобальта в алюминии и в биологическом материале.

Цирконий и его сплавы выгодно применять в качестве конструкционных материалов при строительстве ядерных реакторов. С этой точки зрения важно низкое содержание гафния в таких материалах. Требуется точный и чувствительный метод определения гафния в цирконии. Этой проблемой занимался ряд авторов, которые использовали не только более долгоживущий радиоизотоп ¹⁸¹Hf [3—5], но и короткоживущий радиоизотоп ^{179m}Hf [3, 6]. В активационном методе, применяемой в нашем случае, был использован для определения гафния изотоп ^{179m}Hf с периодом полураспада 19 сек. Благодаря короткому периоду полураспада и отсутствию в соизмеримом (по наведенной радиоактивности) количестве других радиоизотопов в образце, оказалось возможным инструментальное определение без разрушения образца.

В кристаллах сернокислого аммония содержалось в качестве следовой примеси йодистое серебро, количество которого нужно было определить. В решении этой задачи был заинтересован Институт физики атмосферы ЧСАН. Чтобы решить эту задачу, следовало определить или йод или серебро. По методу активационного анализа самым выгодным с точки зрения быстроты, чувствительности и сравнительно низкой стоимости оказалось определение AgI по короткоживущему радиоизотопу ¹¹⁰Ag с периодом полу-

распада 24,2 сек. С помощью ^{110}Ag определяли в минералах и рудах серебро Г. Л. Шредер и Р. Д. Эванс [7]. Применяя германиевый детектор, достигали предельной чувствительности 15 ппм. Из-за незначительной активности остальных примесей в образцах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, можно было применить и в нашем случае инструментальный метод определения.

Примером быстро активационного анализа с химическим разрушением образца служит определение кобальта в биологическом материале и в алюминии. Биологическим материалом являлся пепел рыбы. В определении кобальта в рыбе был заинтересован Научно-исследовательский институт рыбной промышленности ЧАСН, который исследовал влияние кобальтсодержащих стимуляторов на рост рыбы. Определение кобальта в алюминии показывает на возможность применения данной методики для других образцов. Из-за сравнительно высокого содержания других активностей в образце после облучения, применение неструктивного активационного анализа оказалось невозможным. Для химического отделения, однако, должен быть применен быстрый и селективный метод, так как период полураспада $^{60\text{m}}\text{Co}$ 10,5 мин. Радиоизотоп $^{60\text{m}}\text{Co}$ в активационном анализе витамина B_{12} использовали Д. Г. Кайзер и В. В. Маинке [8]. Отделение Co проводилось с помощью осаждения окиси кобальта. Химический выход определялся по известному количеству ^{60}Co , добавленному в образец после облучения. Наша работа аналогична работе Д. Моньер и др. [9], которые определили кобальт в стали с помощью экстракции α -нитрозо- β -нафтолата. Определением кобальта в алюминии занимался ряд авторов [10—12]. Во всех приведенных работах использовался для анализа долгоживущий ^{60}Co .

Таблица 1

Ядерные характеристики изотопов гафния, серебра и кобальта [1, 2]

Изотоп	Сечение активации мишени <i>барн</i>	Период полураспада	Энергия гамма-квантов <i>мэв</i>
$^{179\text{m}}\text{Hf}$	20 ± 4	19 сек	0,215
^{110}Ag	55 ± 6	24,2 сек	0,656
$^{60\text{m}}\text{Co}$	16 ± 3	10,5 мин	0,059 (99 %) 1,33 (0,3 %)

Экспериментальная часть

Аппаратура для измерения

200-канальный гамма-спектрометр Intertechnique SAI 332 со сцинтилляционным кристаллом NaI(Tl) Tesla — Přemyšleni размером 3×4 дюйма.

Приготовление стандартов и образцов

Цирконий в металлической форме — навеска около 20 мг.

Сернокислый аммоний в виде кристаллов, приготовленных нейтрализацией серной кислоты парами аммиака и высушиванием. Образцы весом около 50 мг запаивались в полиэтиленовую фольгу.

Биологический материал — пепел рыбы, полученный сжиганием в электрической печи при 450—500°. Образцы весом около 100 мг запаивались в полиэтиленовую фольгу.

Алюминий металлический в форме порошка. Образцы запаивались в полиэтиленовую фольгу. Навеска для отдельного анализа примерно 6 мг.

Стандарт гафния готовился растворением 39,6 мг азотнокислого гафния в 100 мл разбавленной азотной кислоты. 0,1 мл раствора (17,4 мг Hf) наносилось на круговую хроматографическую бумагу и высушивалось.

Стандарт серебра — 22,2 мг азотнокислого серебра растворялось в 50 мл дистиллированной воды. 0,02 мл раствора (5,62 г Ag) наносилось на хроматографическую бумагу и высушивалось.

Стандарт кобальта приготавливался разбавлением раствора носителя кобальта в отношении 1 : 100. 0,1 мл (10 мкг Co) раствора наносилось на хроматографическую бумагу и высушивалось.

Раствор носителя кобальта приготавливался растворением 3,719 г сернистого кобальта в 100 мл дистиллированной воды. Концентрация кобальта в растворе 10 мг/мл.

α -Нитрозо- β -нафтол — 1 %тный раствор приготавливался растворением 1 г реактива в 50 мл ледяной уксусной кислоты и разбавлялся 50 мл дистиллированной воды.

В качестве монитора нейтронного тока применялись кружки медной фольги весом около 18 мг.

Условия облучения и измерения

В определенном положении в полиэтиленовом контейнере для облучения помещался кружок медной фольги, служивший монитором нейтронного потока и один образец или стандарт. Чтобы не нужно было вводить поправку на изменение нейтронного потока в зависимости от длины контейнера, все образцы и стандарты приготавливались в одинаковых геометрических формах. Время облучения для циркония и сернокислого аммония было 1,5 минуты, для биологического материала и алюминия 20 минут.

Последовательность операций после облучения в случае определения гафния и серебра одинаковы. После вскрытия контейнера образец переносили к месту измерения. Время измерения ^{179m}Hf — 0,3 мин., ^{110}Ag — 0,5 мин. После одностороннего выжидания вычитали фон более долгоживущих активностей в образце. Энергии гамма-квантов, применяемых для определения гафния, — 215 кэв, и для определения серебра — 656 кэв. На рис. 2 и 3 показаны соответствующие гамма-спектры.

В случае определения кобальта в алюминии и в пепле рыбы проводилось до его измерения химическое выделение. Облученный образец растворяли в теплой разбавленной соляной кислоте и прибавляли носитель кобальта, меченный известным количеством

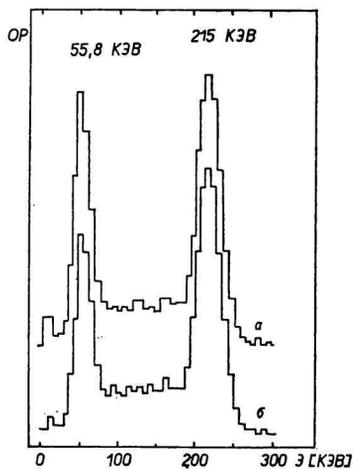


Рис. 2. Гамма-спектр ^{179m}Hf .

а) стандарт; б) образец Zr—В.

Э = энергия; ОР = относительная радиоактивность.

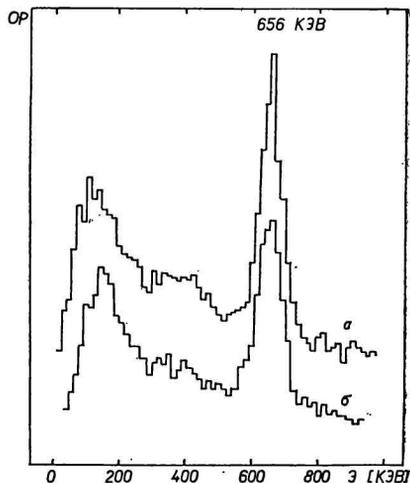


Рис. 3. Гамма-спектр ^{110}Ag .

а) стандарт; б) образец $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Э = энергия; ОР = относительная радиоактивность.

^{60}Co . рН раствора довели до 3—4 на метилоранж с помощью лимоннокислого аммония. К раствору прибавляли 5 мл раствора α -нитрозо- β -нафтаола. После одноминутного выжидания экстрагировали хлороформом, органическую фракцию промывали разбавленной соляной кислотой (0,05 н) и измеряли её гамма-спектр.

Время, необходимое для химической обработки, 15 минут. Измеряли часть спектра, соответствующую низким энергиям. Время измерения 2—5 минут. Для вычислений применяли фотопик, соответствующий энергии 59 кэв. На рис. 4 показаны измеренные гамма-спектры. Химический выход определяли по ^{60}Co .

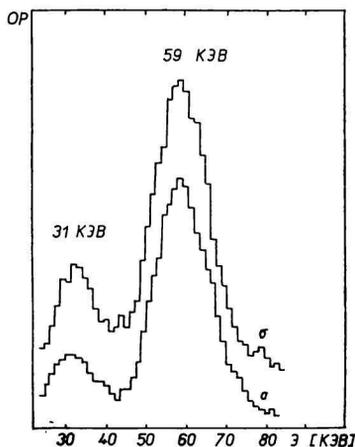


Рис. 4. Гамма-спектр ^{60m}Co .
 а) стандарт; б) образец биологического материала.
 Э = энергия; ОР = относительная радиоактивность.

Мониторы нейтронного потока измерялись на следующий день, после распада радиоизотопа ^{66}Cu . Коэффициент коррекции определяли по аннигиляционному пику спектра ^{64}Cu .

Результаты и дискуссия

Короткоживущий радиоизотоп ^{179m}Hf с периодом полураспада 19 секунд получается (n, γ) реакцией из ^{178}Hf . Сечение активации этой реакции 20 барн. При 1,5 минутном облучении достигается почти насыщенной радиоактивности данного радиоизотопа.

Таблица 2

Результаты анализов образцов циркония (Zr), сернокислого аммония (Ag), биологического материала (R) и алюминия (Al)

Образец	Содержание мг
Zr—A	440
Zr—B	450
Zr—C	400
Ag—72	3,5
Ag—32	1,5
Ag—13	0,3
R	3,0
Al	23,0

Цирконий, напротив, не имеет короткоживущих радиоизотопов. Можно поэтому определять гафний в цирконии, применяя метод вычитания фона, с высокой чувствительностью. Полученный спектр показан на рис. 2. Относительное снижение рентгеновского пика на гамма-спектре образца обусловлено самопоглощением мягких X-лучей в материале образца. Чувствительность определения гафния в цирконии для наших условий порядка сотых долей микрограмма. Результаты некоторых определений показаны в таб. 2. Точность анализов в пределах $\pm 4\%$.

Радиоизотоп серебра ^{110}mAg возникает при облучении серебра нейтронами по реакции (n, γ) . Сечение этой реакции 55 барн. Практически насыщенная радиоактивность достигается после 1,5 минутного облучения. В случае определения AgI по долгоживущему радиоизотопу ^{110}mAg или по йоду 128 необходимо более длительное облучение, а, может быть, также химическая изоляция искомой радиоактивности. Применяя вычитание гамма-спектра образца после одномоментного выжидания, исключается влияние более долгоживущих радиоизотопов на результаты измерений. Результаты измерений показаны в таб. 2. Чувствительность определения для наших условий $5 \cdot 10^{-2}$ $\mu\text{г}$ серебра.

^{60}Co возникает по реакции (n, γ) при облучении в реакторе. Сечение активации данного изотопа 16 барн. Время облучения для отдельных определений может изменяться от одной до 30 минут в зависимости от количества определяемого элемента. Выгода определения кобальта по ^{60}Co видна из того, что время для отдельного анализа 10—30 минут в зависимости от того, если облучать и обрабатывать одновременно 1, 2 или 3 образца. Чувствительность определения кобальта $5 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{г}$. Результаты анализов приведены в таб. 2. Для сравнения можно привести, что при определении кобальта по ^{60}Co достигается одинаковой чувствительности, приблизительно, после 100-часового облучения.

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам лаборатории активационного анализа за помощь и ценные указания при осуществлении данной работы и инженеру Кавану и его сотрудникам из лаборатории реактора за реализацию пневмотранспортера для целей активационного анализа.

O VYUŽITÍ PNEUMATICKÉHO ZAŘÍZENÍ K OZAŘOVÁNÍ VZORKŮ V REAKTORU PRO AKTIVAČNÍ ANALÝZU

M. Šimková, J. Slunečko

Ústav jaderného výzkumu Československé akademie věd,
Řež u Prahy

První část práce stručně popisuje funkci jednoduchého pneumatického zařízení pro krátkodobé ozařování vzorků v reaktoru. Ozařovací pouzdro dosahuje v dopravním potrubí rychlosti 7 m/sec., doba potřebná k jeho dopravě z ozařovacího místa do laboratoře je 5 vteřin.

V druhé části práce jsou uvedeny příklady praktického využití popsaného zařízení pro potřeby aktivací analýzy: stanovení obsahu hafnia ve vzorcích zirkonu, určení množství stříbra ve vzorcích síranu amonného a stanovení obsahu kobaltu ve vzorcích biologického materiálu a hliníku.

APPLICATION OF AN AIR-OPERATED DEVICE FOR IRRADIATION OF SAMPLES IN A REACTOR FOR ACTIVATION ANALYSIS

M. Šimková, J. Slunečko

The Nuclear Research Institute of the Czechoslovak Academy of Sciences,
Řež near Prague

The function of the simple pneumatic device for the short-lasting irradiations of the samples placed in a reactor has been briefly described. The pneumatic rabbit with the samples to be studied moves with the velocity of 7 m/sec in the transport tube and a time of 5 sec for the transport of the moving rabbit from the irradiating place into the laboratory is necessary. A few examples of the practical use of the device described for the activation analysis e. g. the determination of hafnium in zirconium-samples; silver in ammonium sulphate; cobalt in biological material and aluminium, respectively, are given.

Translated by Š. Kováč

ЛИТЕРАТУРА

1. Koch R. C., *Activation Analysis Handbook*, 162. Academic Press, New York—London 1960.
2. Crouthamel C. E., *Applied Gamma-Ray Spectrometry*, 92. Pergamon Press, New York 1960.
3. Mackintosh W. D., Jervis R. E., *Anal. Chem.* **30**, 1180 (1958).
4. Hecker R., Herr W., *Nukleonik* **4**, 19 (1962).
5. Žitňanský B., Šebestián I., *Chem. listy* **57**, 518 (1963).
6. Becker D. A., Smith G. W., *NBS* 276, January 1960.
7. Schroeder G. L., Evans R. D., *Anal. Chem.* **38**, 432 (1966).
8. Kaiser D. G., Meinke W. W., *Talanta* **3**, 255 (1960).
9. Monnier D., Haerdi W., Roueche A., *Anal. Chim. Acta* **31**, 413 (1964).
10. Kiesel W., Sorantin H., Pfeifer V., *Mikrochim. Ichnoanal. Acta* **1963**, 996.
11. Kiesel W., Sorantin H., Bildstein H., *Atompraxis* **12**, 130 (1966).
12. El-Sha My H. K., Abdel-Rassoul A. A., Bishay T. Z., *Isotopes Radiation Technol.* **2**, 348 (1965).

V revidovanej podobe 28. 7. 1967

Aðpec aomopoc:

Marcela Šimková, Jaroslav Slunečko, Ústav jaderného výzkumu ČSAV, Řež u Prahy.