

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА (ИНАА) ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Хошимхужаев М.М.¹ Мамажонов С.Б.²

¹Наманганский Инженерно-технологический институт

²Наманганский Государственный университет

Аннотация. Экспериментальным путём было проведено оптимизация временных режимов нейтронно-активационного анализа образцов природных сред, исходя из ядерно-физических характеристик исследуемых и «мешающих» радионуклидов. В качестве критерия оптимизации метода был выбран предел обнаружения и точность определения элементов.

Ключевые слова: нейтронно-активационный анализ, оптимизация временных режимов, предел определения, гамма-излучения, гамма-спектрометрия, период полураспада, активность радионуклида, изотоп элемента, погрешность анализа, радиоактивный распад, аналитический пик, статистическая погрешность, площадь фото пика, «мешающие» радионуклиды.

OPTIMIZING THE METHOD OF NEUTRON ACTIVATION OF ENVIRONMENTAL OBJECTS

Khoshimkhujayev M.M.¹ Mamajonov S.B.²

¹Namangan Institute of Engineering and Technology

²Namangan State University

Annotation. Experimentally, the optimization of the time modes of neutron activation analysis of natural media samples was carried out, proceeding from the nuclear-physical characteristics of the investigated and "interfering" radionuclides. The detection limit and the accuracy of the determination of elements were chosen as a criterion for optimizing the method.

Keywords: neutron activation analysis, optimization of time regimes, detection limit, gamma radiation, gamma spectrometry, half-life, radionuclide activity, element isotope, analysis error, radioactive decay, analytical peak, accuracy definitions, statistical error, photo peak area, "interfering" radionuclides. Введение

ATROF MUXIT OBEKTLARINI NETRON AKTIVLASH METODIKASINI MAQBULLASHTIRISH

Xoshimxo‘jaev M.M.¹ Mamajonov S.B.²

¹Namangan muhandislik-texnologiya instituti

²Namangan davlat universiteti

Annotatsiya; Eksperimental ravishda, o'rganilayotgan va "aralashuvchi" radionuklidlarning yadroviy fizik xususiyatlaridan kelib chiqqan holda, tabiiy muhit namunalarining neytron faollashuvini tahlil qilishning vaqt rejimlarini optimallashtirish amalga oshirildi. Aniqlash chegarasi va elementni aniqlashning aniqligi usulni optimallashtirish mezonini sifatida tanlangan.

Kalit so'zlar: neytron faollashuvi tahlili, vaqt rejimlarini optimallashtirish, aniqlash chegarasi, gamma-nurlanish, gamma-spektrometriya, yarim yemirilish davri, radionuklidning faolligi, element izotopi, tahlil xatosi, radioaktiv parchalanish, analitik cho'qqi, statistik xato, fotopik maydon, "aralashuvchi" » radionuklidlar.

Современные проблемы экологии, а также контроля и охраны окружающей среды требуют всестороннего изучения содержания, распределения, распространения, накопления, форм нахождения и миграции элементов в атмосферном воздухе, осадках, природных и сточных водах, почвах и других природных объектах [1].

При решении проблемы контроля и охраны природной среды физико-химическими методами необходимо определять 50-60 элементов, с пределом обнаружения 10^{-7} - 10^{-14} г, при навесках 0,1-1,0 г. Среди аналитических методов наиболее перспективными возможностями обладают ядерно-физические методы и главным образом нейтронно-активационный анализ (НАА), отличающийся низким пределом обнаружения, многоэлементностью и высокой производительностью. В настоящее время имеется ряд работ по оптимизации временных режимов ИНАА [2], где предлагается многократное облучение, «охлаждение» и измерение.

Методика исследования

В нашем случае необходимо было провести высокочувствительный массовый анализ на определенное число токсичных антропогенных и естественных природных элементов в большом количестве образцов. Следует подчеркнуть, что благодаря автоматизации процесса отбора проб аэрозолей нам удалось набирать сравнительно высокие навески на фильтрах, что в свою очередь влияло на методику ИНАА атмосферных аэрозолей, а именно время измерения долгоживущих изотопов уменьшено в 2,5-3 раза, с увеличением числа определяемых элементов и уменьшением погрешности анализа.

На примере анализа атмосферных аэрозолей рассмотрим оптимальную схему ИНАА. Задачей оптимизации временных режимов анализа является выявление таких условий проведения ИНАА, которые обеспечивают одновременное определение содержания максимального числа элементов с наименьшей погрешностью. Способы оптимизации ИНАА природных

образцов сводятся к исследованию некоторых функций и базируются на решении уравнения следующего вида:

$$a=f(\bar{x},\bar{p},\bar{q}) \quad (1)$$

где, a - функция оптимизации (предел обнаружения, погрешность и т.д.);

$\bar{x}$ - набор оптимизируемых параметров - факторов (время облучения, охлаждения и измерения);

$\bar{p}$ - набор ядерно-физических данных, определяемых матрицей образца (массы изотопов, их атомные веса, сечение реакции, константы распада и т.д.);

$\bar{q}$ - набор характеристик аппаратуры аналитического комплекса (интенсивность активирующего излучения, эффективность регистрации аппаратуры и т.д.). Как правило, ввиду сложного характера функции (1) оптимизация условий анализа проводится на электронно-вычислительной машине (ЭВМ) или опытным путем.

Оптимизация временных режимов анализа проводилась нами экспериментальным путем, исходя из ядерно-физических характеристик исследуемых и мешающих радионуклидов. В качестве критерия оптимизации ИНАА был выбран предел обнаружения и точность определения элементов. Предложенная оптимальная схема ИНАА на примере атмосферных аэрозолей представлена на рис.1.

Определение Mo, Sm, Au и As в почвах и растворенной фазе вод затруднено из-за «мешающей» активности ^{24}Na и $^{82}\text{Вг}$. Для увеличения чувствительности и точности определения этих элементов мы прибегали к варьированию спектра нейтронов. Известно, что сечение активации некоторых элементов имеет резонансный характер в над тепловой области спектра нейтронов [2]. При облучении в ядерном реакторе с помощью кадмиевого фильтра подавляется поток тепловых нейтронов в месте расположения образца и активация будет проводится резонансными нейтронами широкого спектра энергией. Определение этих элементов проводилось облучением исследуемой пробы в кадмиевом канале в течение 5 часов в потоке $f = 5 \cdot 10^{13}$ нейтр.см⁻²сек⁻¹. После «охлаждения» в течение 6-ти суток для средне живущих и 20-ти суток для долгоживущих радионуклидов проводили измерение по соответствующим гамма-линиям на установке, содержащей два спектрометрических тракта с Ge(Li) детекторами объемом 80 см³ и мини-эвм ИСКРА-226 с помощью программы СОСНАА [3], разработанной сотрудниками лаборатории активационного анализа Института Ядерной физики Академии Наук Республики Узбекистан. Разрешение аппаратуры в области пика ^{60}Co (1332,5 кэВ) составляло 3,2 кэВ.

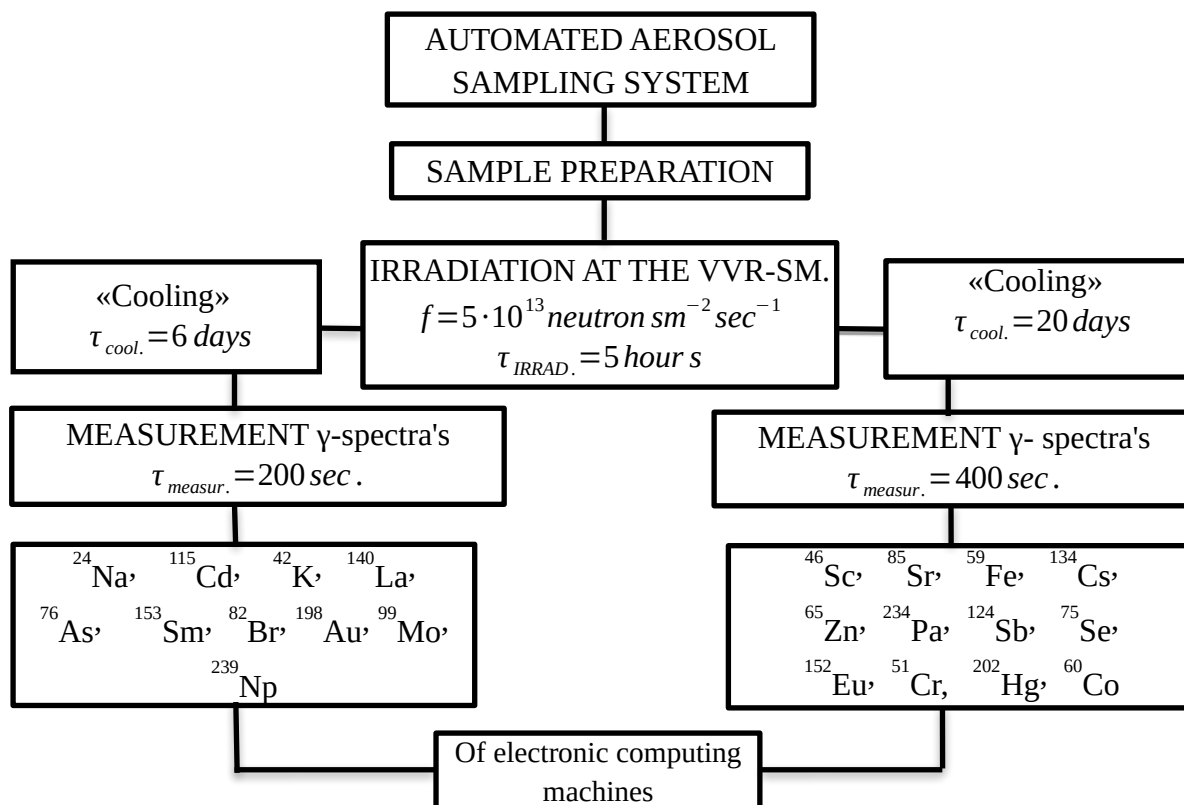


Рис.1. Схема ИНАА городских атмосферных аэрозолей.

Математическая обработка полученной спектрометрической информации включала сглаживание спектра, автоматический поиск пиков, определение площадей фото пиков и фона, и расчет статистической погрешности определения.

Результаты исследования

На рис. 2-3 приведены некоторые характерные гамма-спектры исследованных нами образцов объектов природной среды. Наложение гамма-линий различных радионуклидов приводит к трудностям при интерпретации спектроскопической информации.

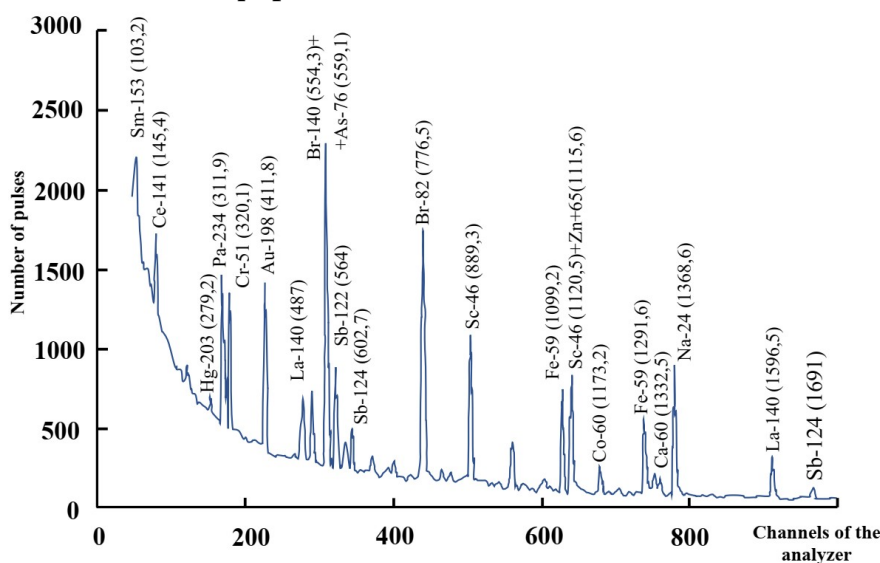


Рис.2. Гамма-спектр атмосферного аэрозоля:

$$\tau_{\text{irrad.}} = 5 \text{ hours}; \tau_{\text{cool.}} = 6 \text{ days}; \tau_{\text{measur.}} = 200 \text{ sec.}$$

Такие трудности возникали в случае следующих пар радионуклидов: $^{134}\text{Cs} - ^{124}\text{Sb}$, $^{153}\text{Sm} - ^{239}\text{U}$, $^{65}\text{Zn} - ^{46}\text{Sc}$, $^{203}\text{Hg} - ^{75}\text{Se}$, $^{46}\text{Sc} - ^{110\text{m}}\text{Ag}$ и $^{85}\text{Sr} - ^{65}\text{Zn}$. В первом случае поступили следующим образом. Хотя линия 603 кэВ обладает почти стопроцентным выходом гамма-квантов как для ^{134}Cs , так и для ^{124}Sb , для определения этих радионуклидов мы использовали чистые линии 796 кэВ и 1691 кэВ с меньшими выходами гамма-квантов (соответственно 30% и 50%), что было вполне достаточно с нашими образцами. В остальных случаях, где второй радионуклид в каждой паре был мешающим первому, было использовано отношение двух характерных линий второго радионуклида в его эталоне для определения его вклада в суммарный пик с первым радионуклидом в исследуемом образце. Найденный таким способом вклад второго радионуклида вычитался из указанного пика для определения вклада первого.

Следует отметить, что успешное применение ИНАА в контроле качества природной среды требует всестороннего изучения и оценки влияния различных источников погрешностей, а также оценки метрологии разработанных методик.

Предел обнаружения элементов ИНАА определяется как [4]

$$C_{\min} = \frac{k \sqrt{I_f \cdot C_x}}{I_x} \quad (2)$$

где, $C_{\min}$ - предел обнаружения искомого элемента;

C_x - содержание исследуемого элемента в образце;

I_x - полезная активность (площадь под фото пиком) определяемого элемента;

I_f - мешающая активность (площадь основания под пиком);

k - доверительный коэффициент ($3 \div 10$).

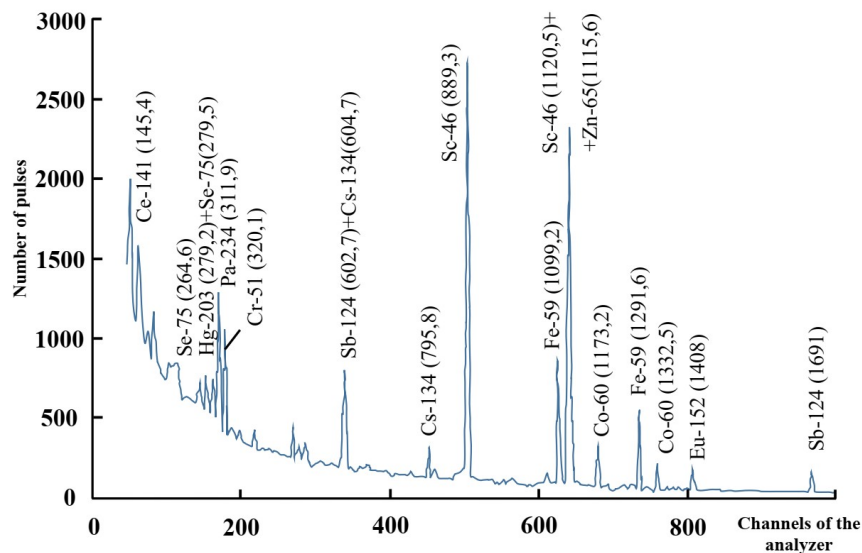


Рис.3. Гамма-спектр атмосферного аэрозоля:

$\tau_{irrad.} = 5 \text{ hours}$; $\tau_{cool.} = 20 \text{ days}$; $\tau_{measur.} = 400 \text{ sec}$.

Концентрация элементов определяется по формуле:

$$C_{xi} = [I_{обр} \cdot m_{ЭТ,i}] / [I_{ЭТ,i} V], \quad (3)$$

где, C_{xi} - концентрация i -го элемента;

$I_{обр}$ - площадь аналитического пика i -го элемента в пробе;

$m_{ЭТ,i}$ - масса i -го элемента в образце сравнения;

$I_{ЭТ,i}$ - площадь аналитического пика i -го элемента в образце сравнения;

V - объем воды или прокаченного воздуха или масса почвы.

С учетом (3) нетрудно показать, что

$$C_{min} = \frac{k \sqrt{I_f \cdot m_{et}}}{I_{et} \cdot V} \quad (4)$$

Общепринятым способом оценки правильности метода является использование аттестованных стандартных образцов для оценки и контроля воспроизводимости и правильности результатов анализа [5].

Сходство физико-химического состава стандартных образцов и анализируемых природных объектов дает в результате одинаковую величину вкладов в погрешность, вносимых вследствие влияния интерферирующих реакций, эффекта само экранирования и т.д. Кроме того разница в геометрических формах стандарта и пробы минимальна, что также уменьшает погрешности измерения природных образцов. В качестве стандартных образцов при анализе аэрозолей, почв, вод и атмосферных осадков использованы аттестованные стандартные образцы СВ, COB1-COB5 и СП1-СП3.

Расхождение между нашими и рекомендуемыми данными составляет в среднем 5-25%. Многолетний и повседневный анализ утвержденных отечественных и иностранных стандартных образцов свидетельствует о

хорошей воспроизводимости и правильности ИНАА. Производительность ИНАА природных объектов по предложенной схеме составляет 500-600 элемент определений за смену.

Выводы и заключения:

1) Рекомендуемые оптимальные временные режимы обеспечивали достижения сопоставимых с литературными данными пределов обнаружения при меньшей длительности облучения и «охлаждения» проб, что является важным в геофизических и экологических исследованиях;

2) По предложенной оптимальной схеме определяются концентрации и формы нахождения более двадцати элементов в сопредельных природных средах с пределом обнаружения 10^{-6} - 10^{-13} г/г, относительным стандартным отклонением 0,05-0,25;

3) Анализ метрологических параметров ИНАА позволяет сделать вывод о низком пределе обнаружения, удовлетворительной воспроизводимости и правильности, что благоприятствует применению метода в контроле качества различных природных сред.

Список использованной литературы:

1. Голицын А.Н. Промышленная экология мониторинг загрязнения окружающей среды. Учебник. –М. :Оникс, 2007. 336 с.

2. Давидов М.Г., Щербаченко В.А. К вопросу оптимизации инструментального активационного анализа. //Деп. В журн. Атомная энергия. -1977. -№916/8679.

3. Тиллаев Т., Чуров М.В., Чупринин М.В. Программное обеспечение автоматизированных гамма-спектров на базе многоканальных анализаторов «в линии» с микро-ЭВМ //Тез. Докл. 5 Всесоюз. Совещ. по активац. анал. и др. радиоанал. методам. –Ташкент, 1987. -1. –С.93.

4. Clauton C., Hines J.W., Elkins P.D. Detection limits with specified assurance probabilities //J. Anal. Chem. -1987. -59., N20. –P.2506-2514.

5. Вольберг Н.Ш. О периодическом контроле точности определения содержания примесей в атмосферном воздухе городов //Тр. ГГО. -1988. -467. -С.113-117.