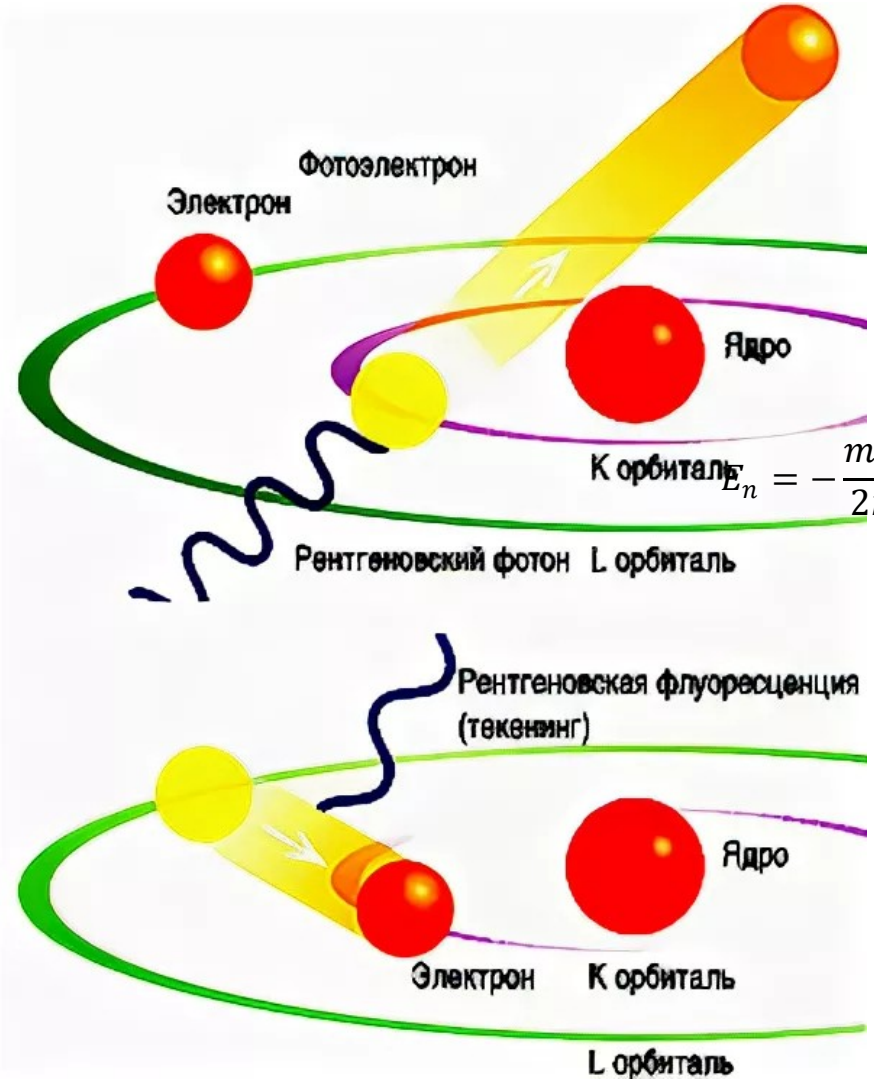
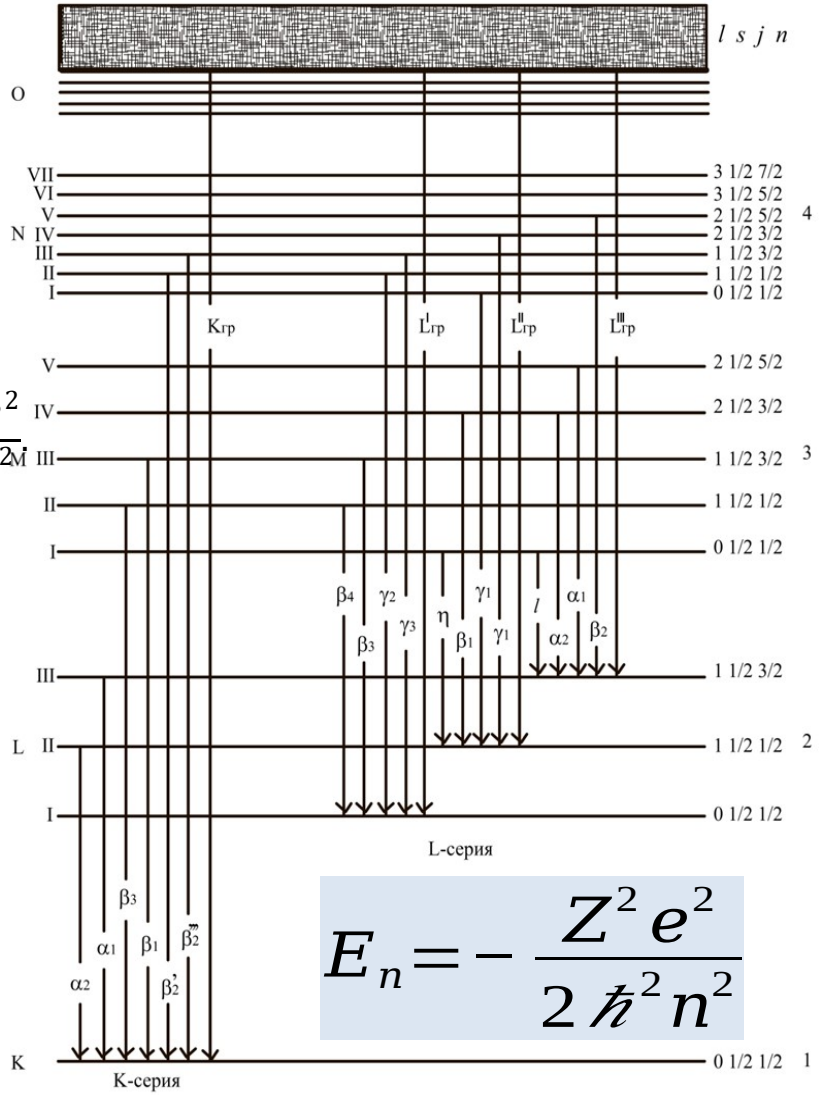
Рентген-флуоресцентный и нейтрон-активационный анализ содержания металлов в наноуглеродных структурах

В.Г.Зиновьев, Лю Дэжуй,
И.А.Митропольский, Д.А.Румянцева
Лаборатория ядерной спектроскопии

Рентгеновская флуоресценция



$$E_n = -\frac{mZ^2e^2}{2\hbar^2n^2}$$



$$E_n = -\frac{Z^2e^2}{2\hbar^2n^2}$$

РФ-спектрометр с радиоизотопным источником

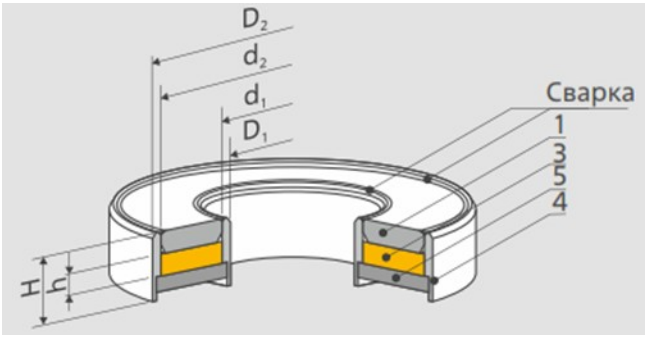


Внешний вид РФА-спектрометра: 1 — бак с жидким азотом для охлаждения детектора; 2 — камера облучения; 3 — детектор, 4 — предусилитель, 5 — анализатор.

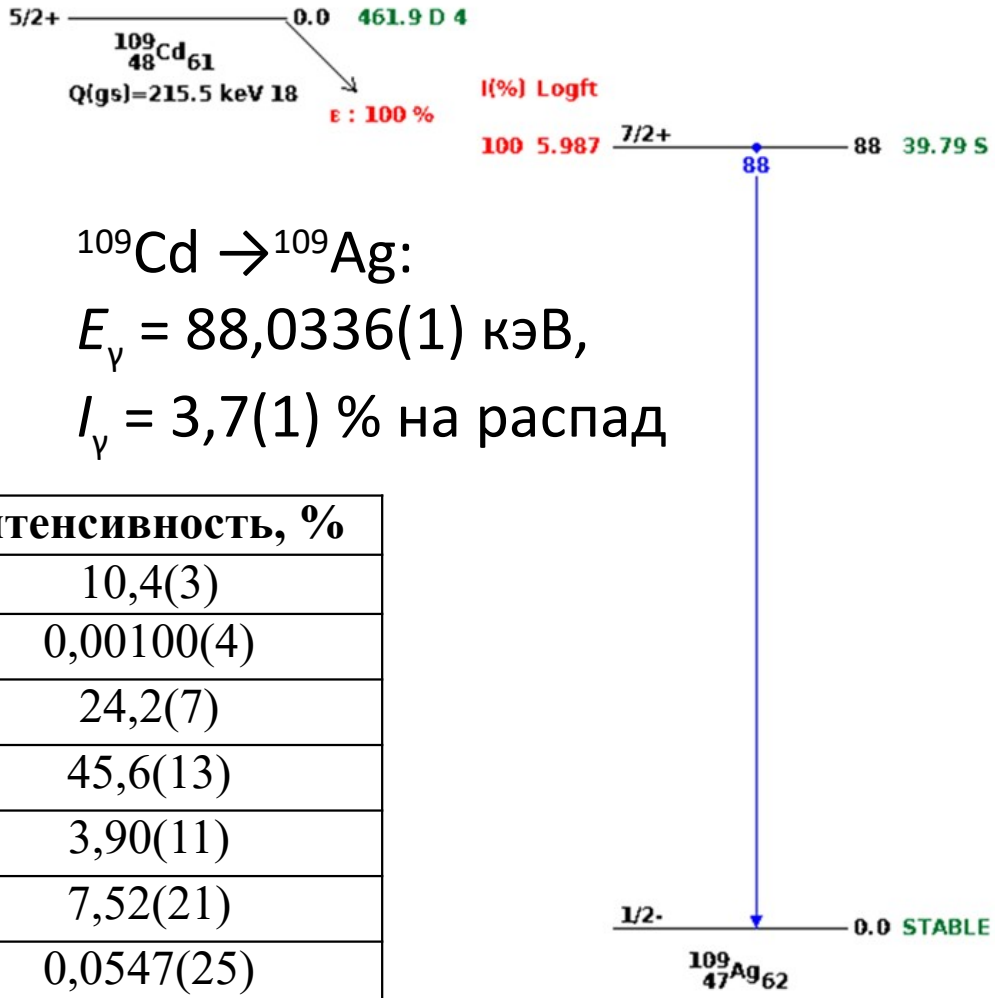


Камера облучения с размещенным на ней образцом в виде таблетки на майларовой пленке.

Радиоизотопный источник ^{109}Cd



XCd 9.233



^{109}Cd → ^{109}Ag:

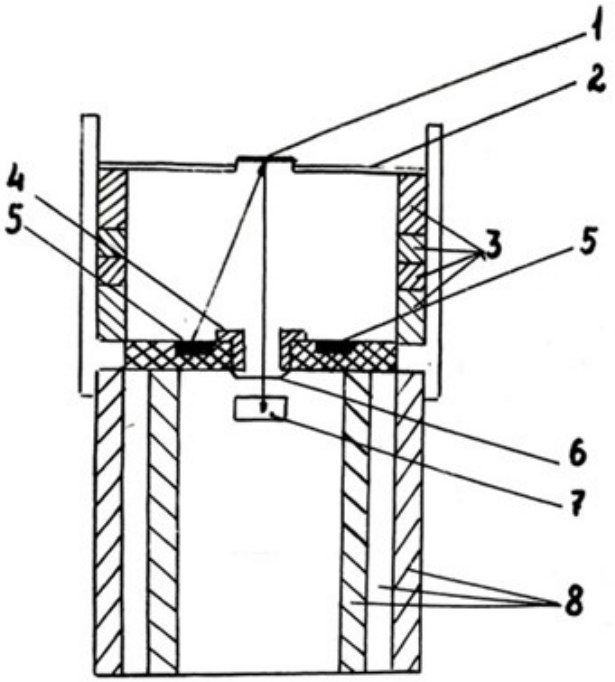
E_γ = 88,0336(1) кэВ,

I_γ = 3,7(1) % на распад

Рентгеновский спектр источника

Серия	Энергия*), кэВ	Интенсивность, %
L	2,634 ÷ 3,748	10,4(3)
$K_{\alpha 3}$	21,708	0,00100(4)
$K_{\alpha 2}$	21,990	24,2(7)
$K_{\alpha 1}$	22,163	45,6(13)
$K_{\beta 3}$	24,912	3,90(11)
$K_{\beta 1}$	24,943	7,52(21)
$K_{\beta 5}$	25,144	0,0547(25)
$K_{\beta 2}$	25,455	1,88(5)
K	25,511	0,399(18)

Камера облучения и фон спектрометра



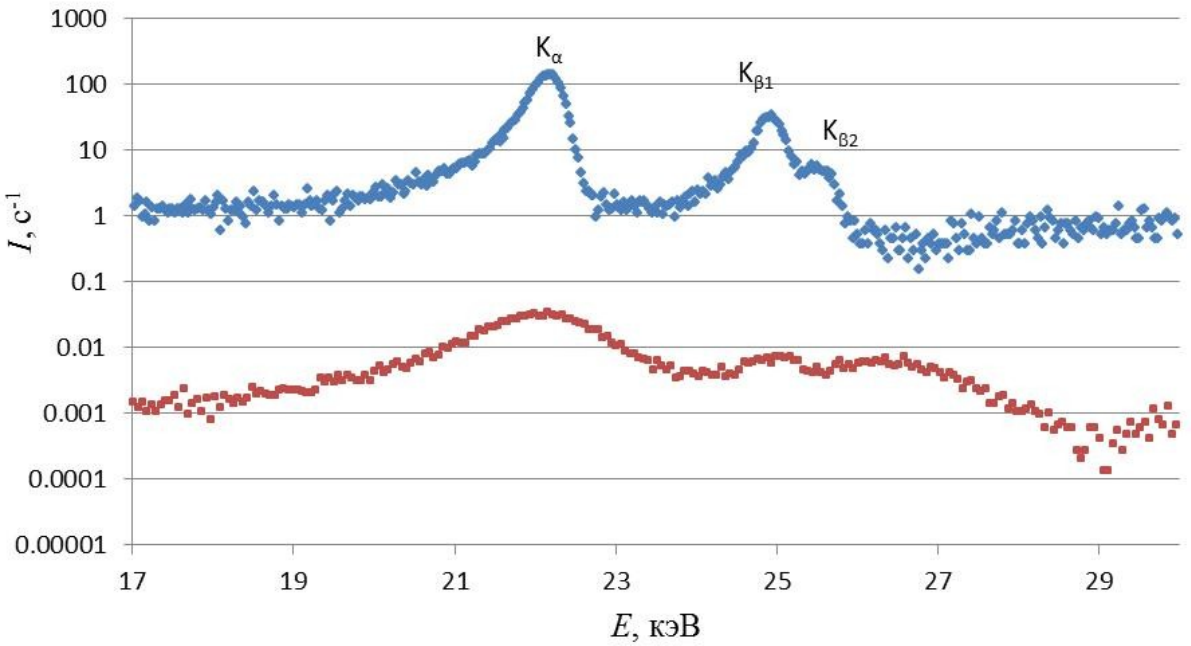


Схема камеры облучения РФ-спектрометра: 1 – образец; 2 – держатель образца, свинцовая крышка камеры; 3 – алюминиевые кольца, стенки камеры; 4 – оловянный коллиматор; 5 – радиоизотопный источник XCd9.233; 6 – бериллиевое окно; 7 – HPGe детектор; 8 – многослойная защита детектора

Для регистрации вторичного рентгеновского излучения использован HPGe детектор. Рабочая площадь детектора 30 мм^2, энергетическое разрешение 200 эВ по Kα излучению Fe с энергией 6,4 кэВ

Методика РФА

$$\frac{I_x}{I_0} = \frac{c_A^x}{c_A^0} \cdot \frac{\mu_{m1}^0 / \sin\varphi + \mu_{mi}^0 / \sin\psi}{\mu_{m1}^x / \sin\varphi + \mu_{mi}^x / \sin\psi}$$

Прямой метод внешнего стандарта: $$c_A^x = \left(\frac{I_x}{I_0}\right) c_A^0$$

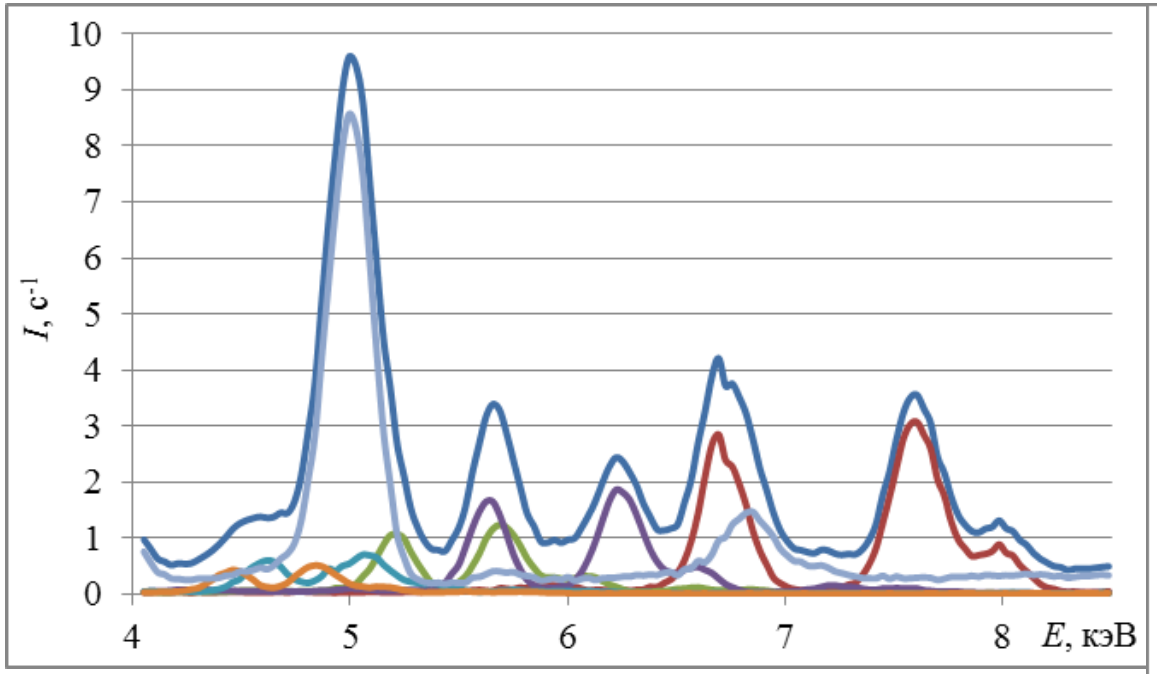
Учет поглощения: $$c_A^x = \left(\frac{I_x}{I_0}\right) c_A^0 \cdot \left(\frac{\mu_{\square}^x}{\mu_{\square}^0}\right)$$

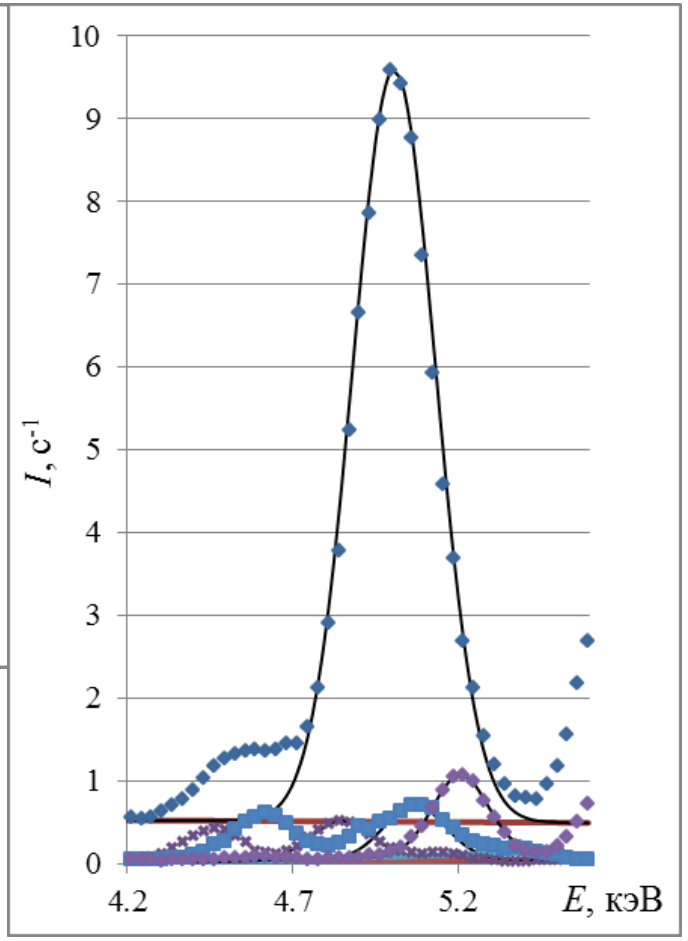
Метод добавок: $$c_x = \frac{I_x / I'^{\square}_x}{1 - \left(I_x / I'_x\right) m} \Delta c$$

Метод внутреннего стандарта: $$c_A = \Phi c_B I_A / I_B$$

$$\Phi = \left[\frac{c_A^{\square}}{c_B} \frac{I_B}{I_A}\right]_0$$

Стандартные образцы

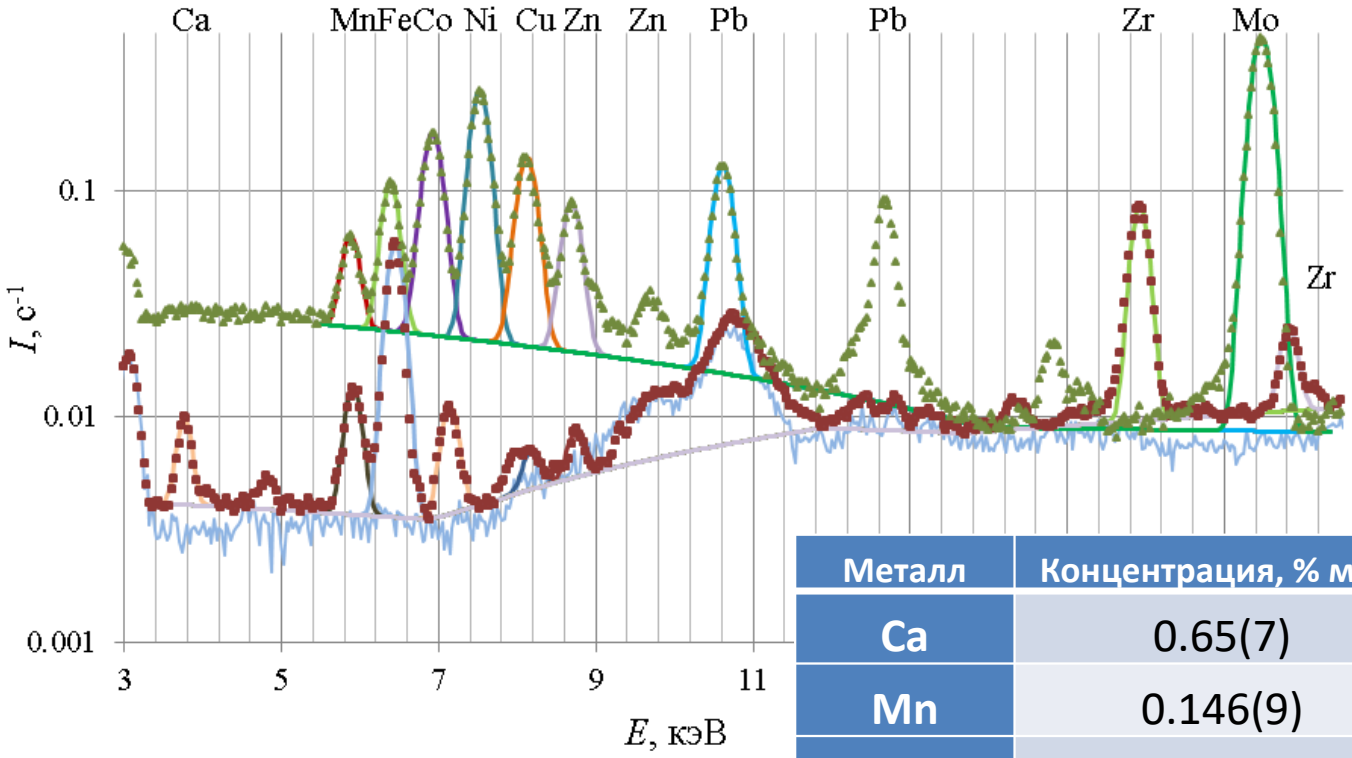




Спектры многоэлементного стандартного образца (верхняя кривая) и «одноэлементных» стандартных образцов, приготовленных на основе Ho_2O_3, La_2O_3, Nd_2O_3, Y_2O_3+1% Pr_2O_3, $Ba(NO_3)_2$, Eu_2O_3, Sm_2O_3

Метод моментов: $x_0 \approx \frac{\sum x_i y_i}{\sum y_i}$, , $S = \sqrt{2\pi}\,\sigma\, y_0$

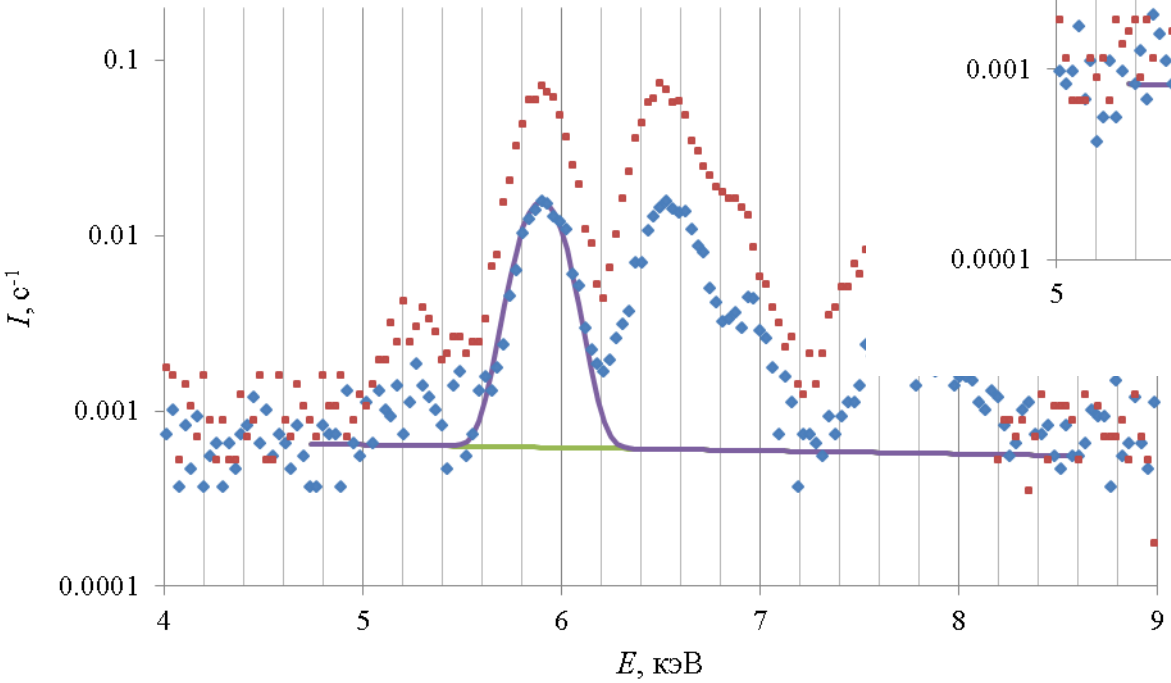
Анализ примесей в эндофуллерене $Fe@C_n$ (красная кривая)

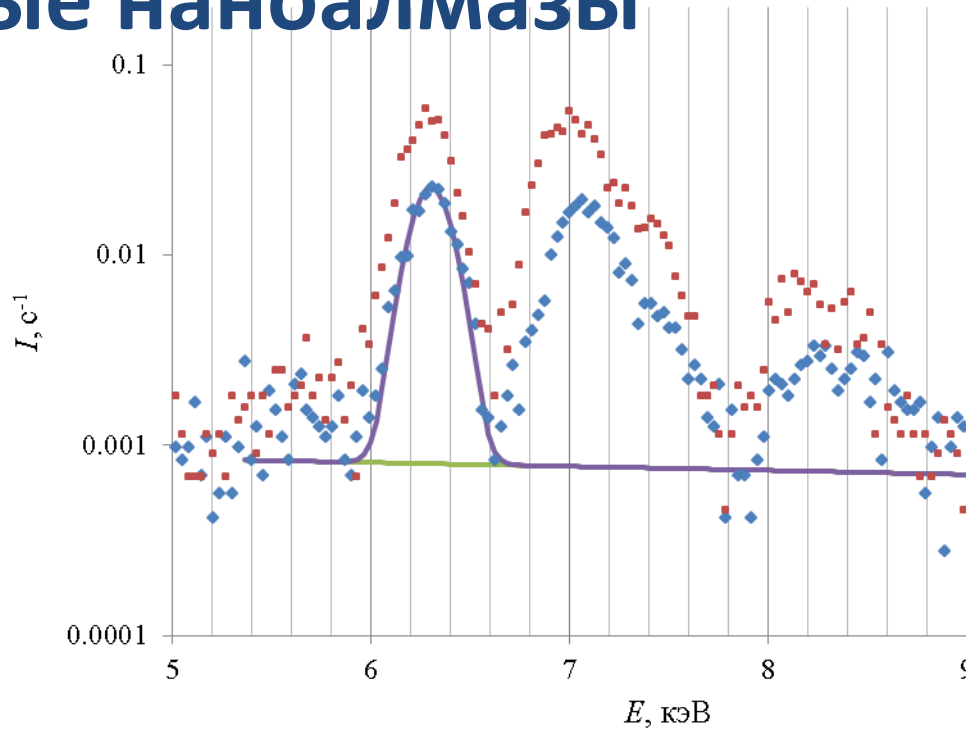


Металл	Концентрация, % масс	Масса металла, мг
Ca	0.65(7)	0.0274(2)
Mn	0.146(9)	0.0062(2)
Fe	0.78(3)	0.0329(7)
Cu	0.020(1)	0.00085(5)
Zn	0.0265(2)	0.00112(6)
Zr	0.27(1)	0.0115(2)

Детонационные наноалмазы

Eu: $E(L\alpha)$=5.9 кэВ

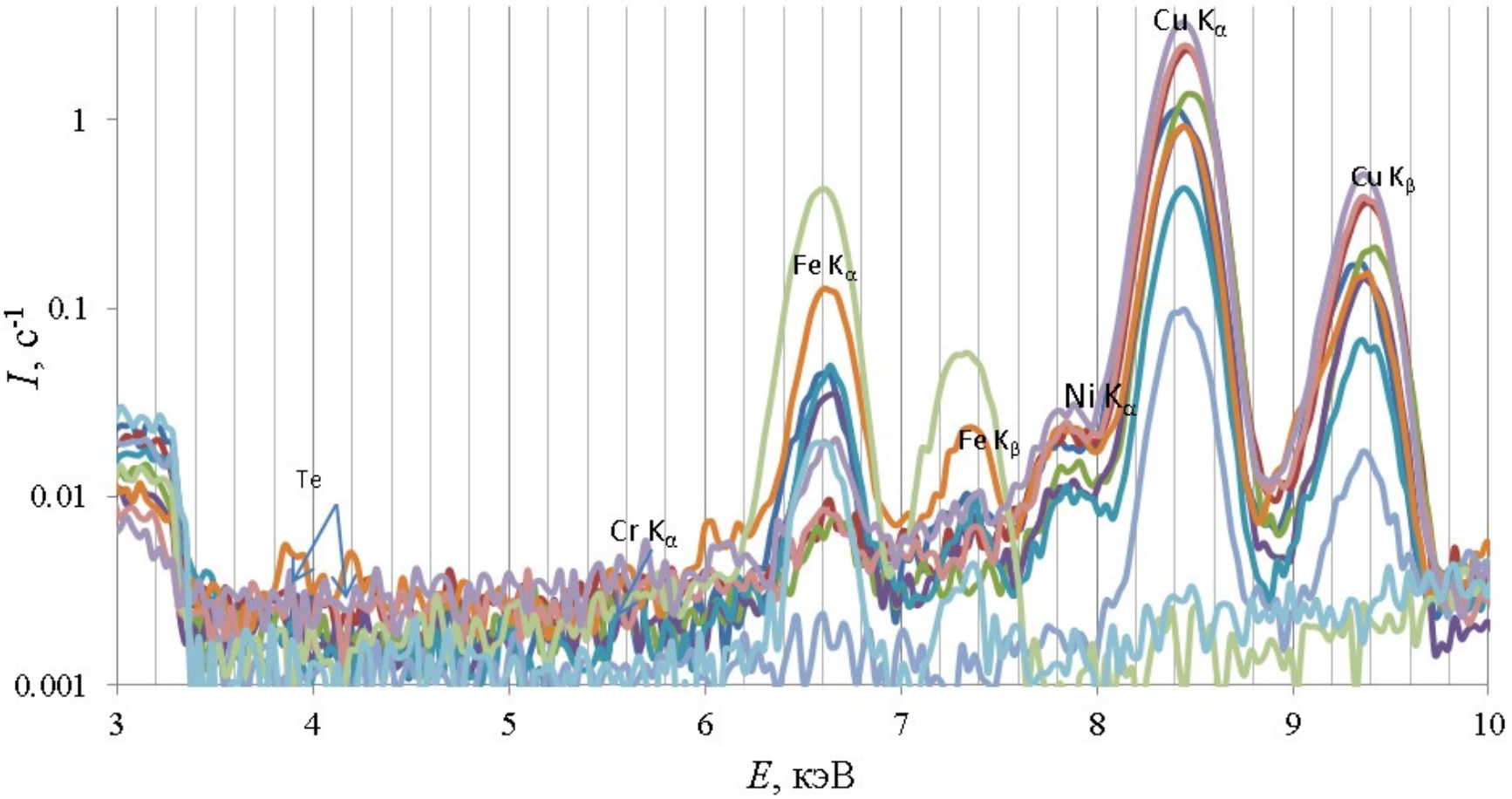




Tb: $E(L\alpha)$=6.3 кэВ

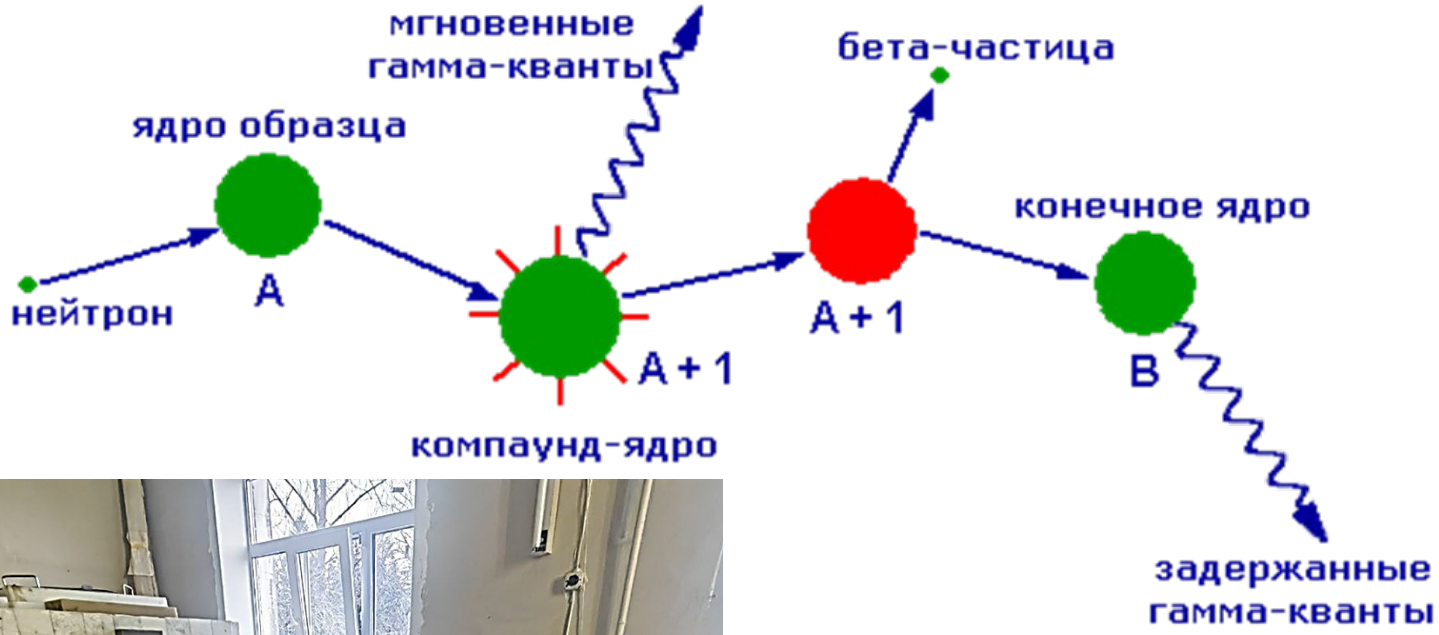
Образец	Масса образца, мг	Масса элемента, мг	Концентрация элемента, %масс
№14 (Eu)	4.3	0.30(1)	7.1(5)
№16 (Tb)	6.8	3.4(2)	50(3)

Наноструктуры на основе CuO



Спектры сняты в разное время и наложены друг на друга – калибровка!

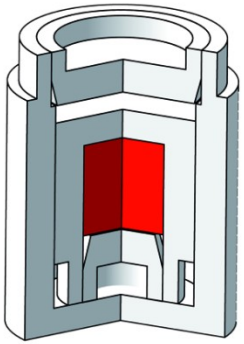
Нейтрон-активационный анализ





СТЕНА – СТЕнд Нейтронной Активации

Pu-Be источник нейтронов

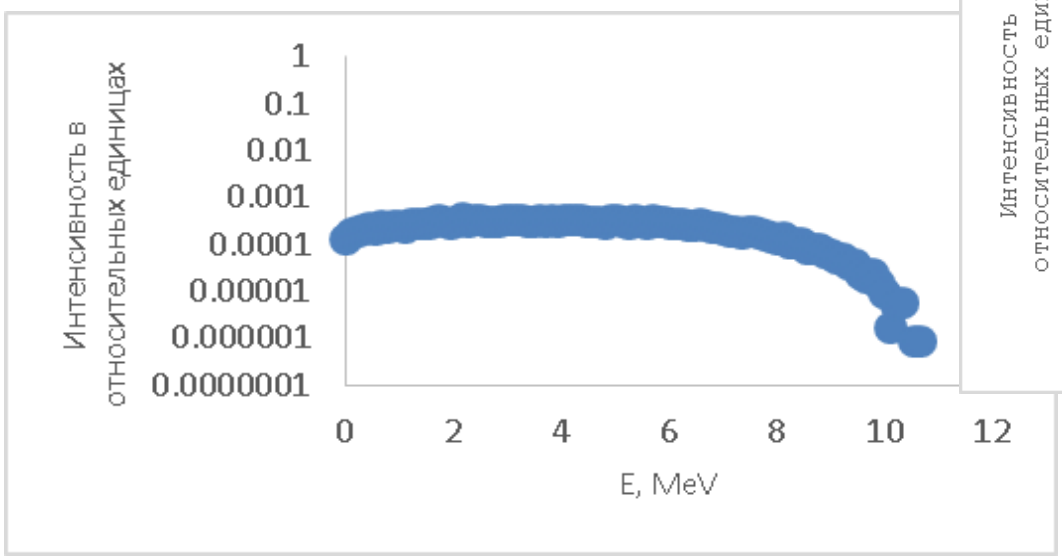


ИБН-8-5

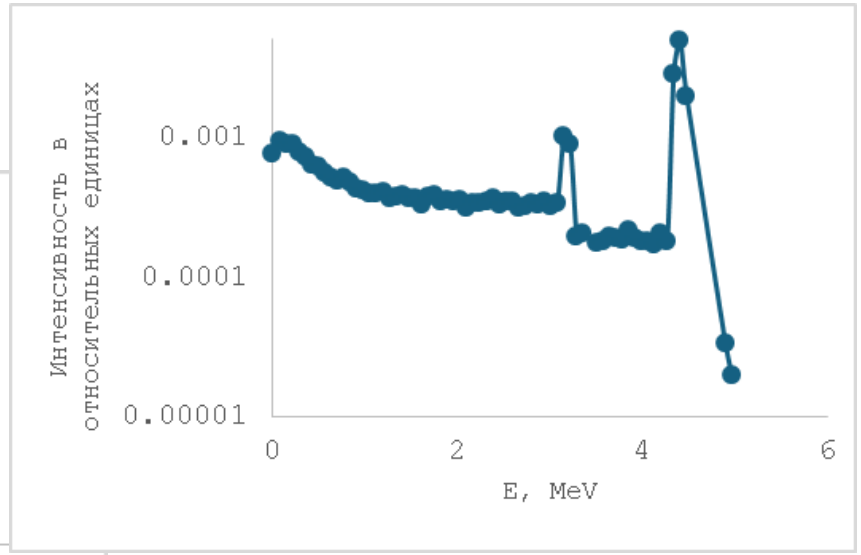
$A(^{238}Pu) = 2.4 \cdot 10^{11}$ Бк = 6.5 Ки $\quad <E_\alpha> = 5.487$ кэВ

$\alpha + {}^{9}Be \rightarrow {}^{12}C + n + 5{,}697$ МэВ

$\Phi(n) = 0.95(20) \cdot 10^{7}\ c^{-1}$



Расчетный спектр нейтронов



Расчетный спектр гамма-излучения (α-распад)

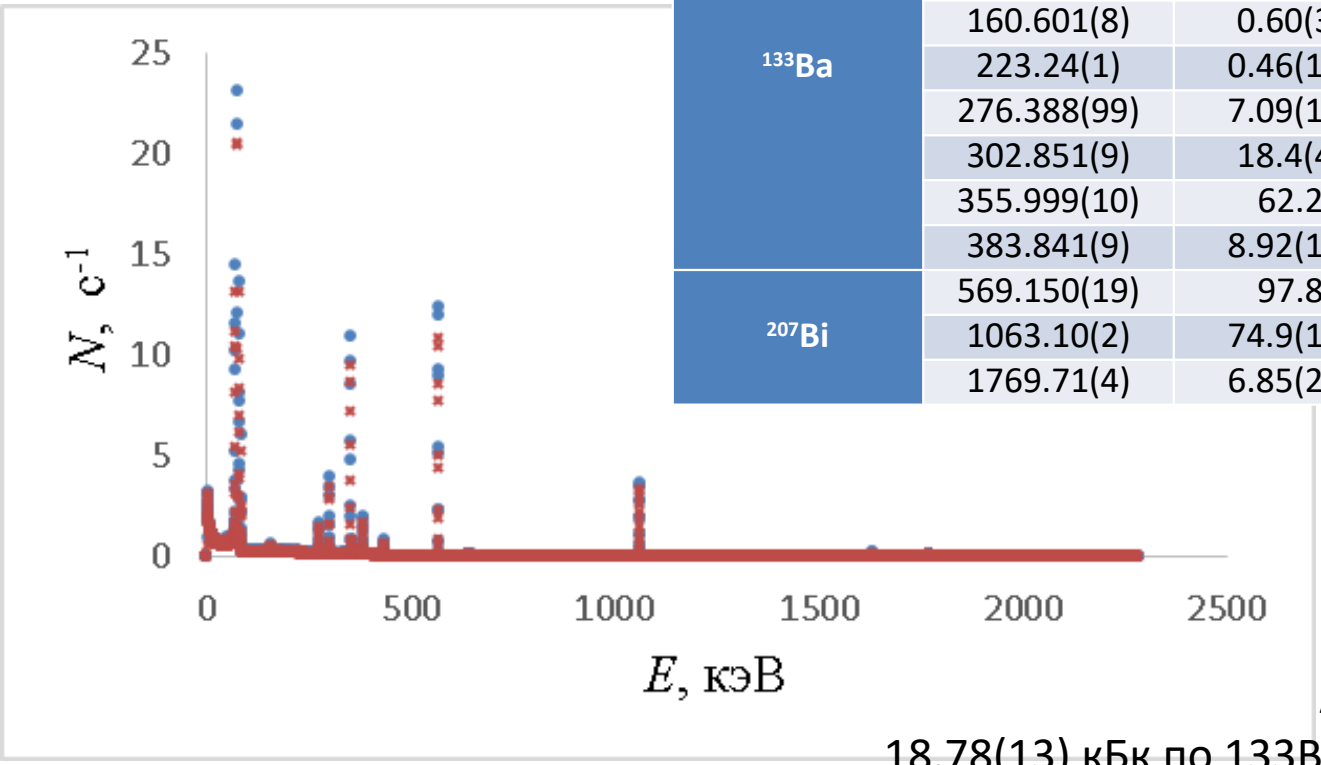
Определение эффективности детектора

Два источника ***одинаковой активности*** на основе ^{133}Ba и ^{207}Bi : точечный и протяженный

$$S = A \cdot q \cdot t \cdot \varepsilon$$

Точечный источник

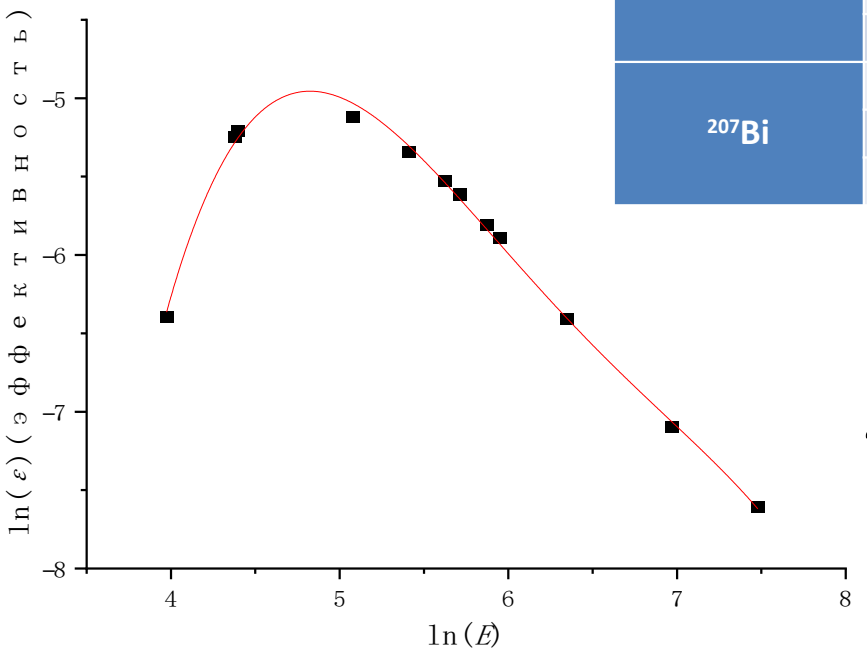
Радионуклид	E, кэВ	q, %	$S \cdot 10^{-3}$	$\varepsilon \cdot 10^{3}$
^{133}Ba	53.148(11)	2.17(4)	2.25(5)	3.8
	79.612(8)	3.18(25)	5.17(7)	7.1
	80.989(5)	34.2(19)	70.78(27)	7.3
	160.601(8)	0.60(3)	1.39(4)	7.0
	223.24(1)	0.46(12)	0.726(27)	5.2
	276.388(99)	7.09(14)	10.08(10)	4.2
	302.851(9)	18.4(4)	23.34(15)	3.8
	355.999(10)	62.2	65.90(26)	3.1
	383.841(9)	8.92(18)	9.88(10)	2.9
^{207}Bi	569.150(19)	97.8	105.4(3)	1.8
	1063.10(2)	74.9(15)	41.81(20)	1.0
	1769.71(4)	6.85(20)	2.34(5)	0.6



Активность *A* составила:
18.78(13) кБк по 133Ba и 32.5(3) кБк по 207Bi

Эффективность детектора для протяженного источника

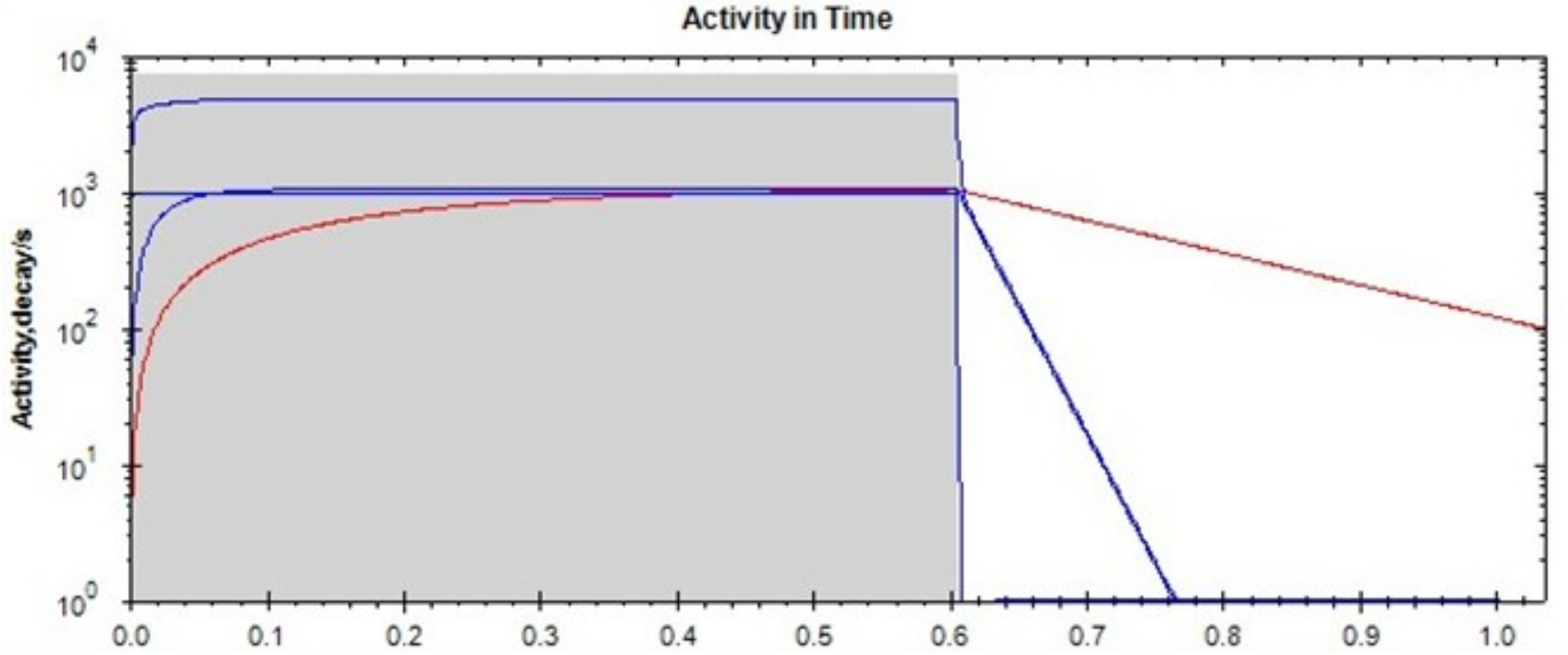
Радионуклид	E, кэВ	q, %	$S \cdot 10^{-3}$	$\varepsilon \cdot 10^{3}$
^{133}Ba	53.148(11)	2.17(4)	2.48(5)	1.67(4)
	79.612(8)	3.18(25)	9.32(10)	5.26(9)
	80.989(5)	34.2(19)	125.8(4)	5.46(5)
	160.601(8)	0.60(3)	2.58(5)	6.0(2)
	223.24(1)	0.46(12)	1.46(4)	4.8(2)
	276.388(99)	7.09(14)	19.22(14)	3.97(6)
	302.851(9)	18.4(4)	45.00(21)	3.64(4)
	355.999(10)	62.2	125.9(4)	3.00(3)
	383.841(9)	8.92(18)	16.66(13)	2.76(4)
^{207}Bi	569.150(19)	97.8	187.9(4)	1.64(2)
	1063.10(2)	74.9(15)	71.90(27)	0.83(1)
	1769.71(4)	6.85(20)	4.00(6)	0.50(1)



Эффективность детектора на линии 411.8 кэВ (^{198}Au) составляет $2.45(13) \cdot 10^{-3}$

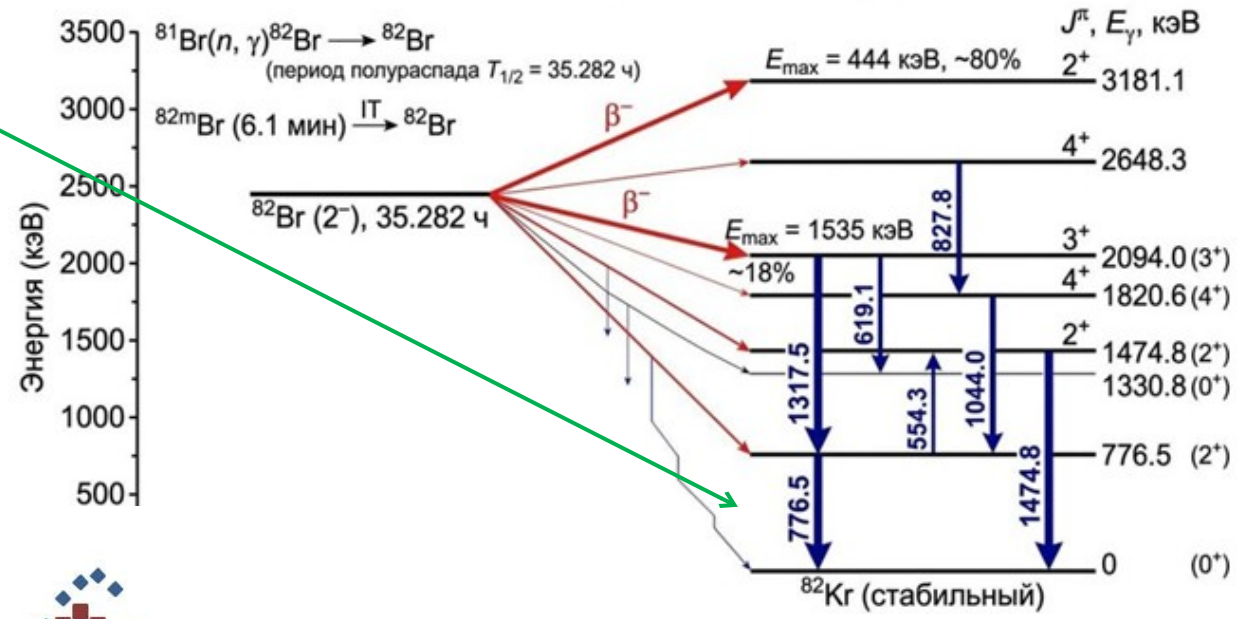
Активация брома

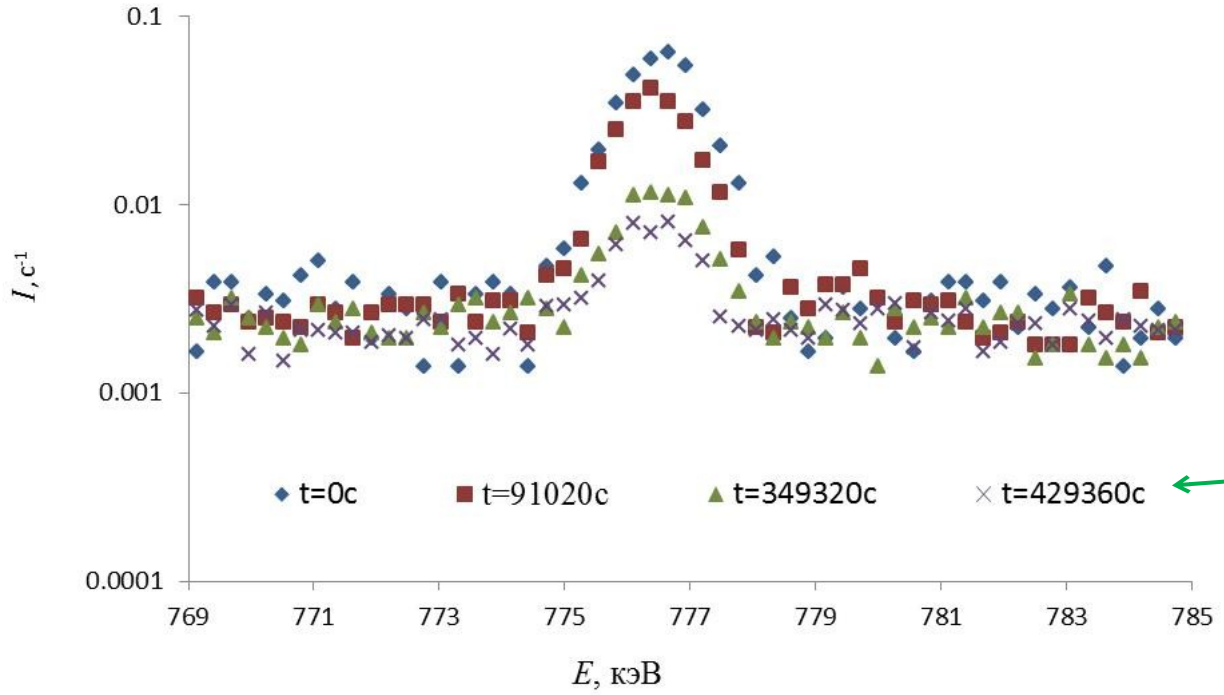
KBr, 302.792 г. Естественная смесь изотопов брома содержит 50.69(7)% ^{79}Br и 49.31(7)% ^{81}Br, Сечения нейтронного захвата составляют 11.0(7) б и 2.7(2) б, соответственно. В результате активации образуются четыре долгоживущих состояния брома: основное состояние ^{80}Br с периодом полураспада 18 минут, изомерное состояние ^{80m}Br с периодом полураспада 4.2 часа, основное состояние ^{82}Br с периодом полураспада 35 часов и изомерное состояние ^{82m}Br с периодом полураспада 6.1 минут.



Распад ^{82}Br

Гамма-переход
776.5 кэВ 2+→0+
в 82Kr с выходом
83.4(11)% на один
бета-распад 82Br



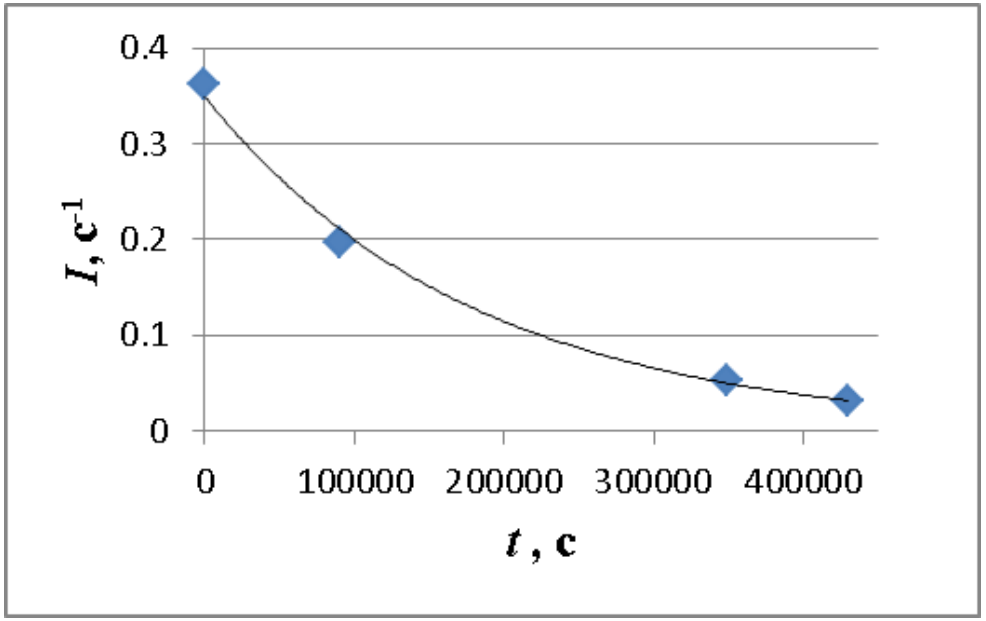


Время распада *t*
от конца облучения

Определение периода полураспада

$$I(t) = I_0 \exp(-\lambda t)$$

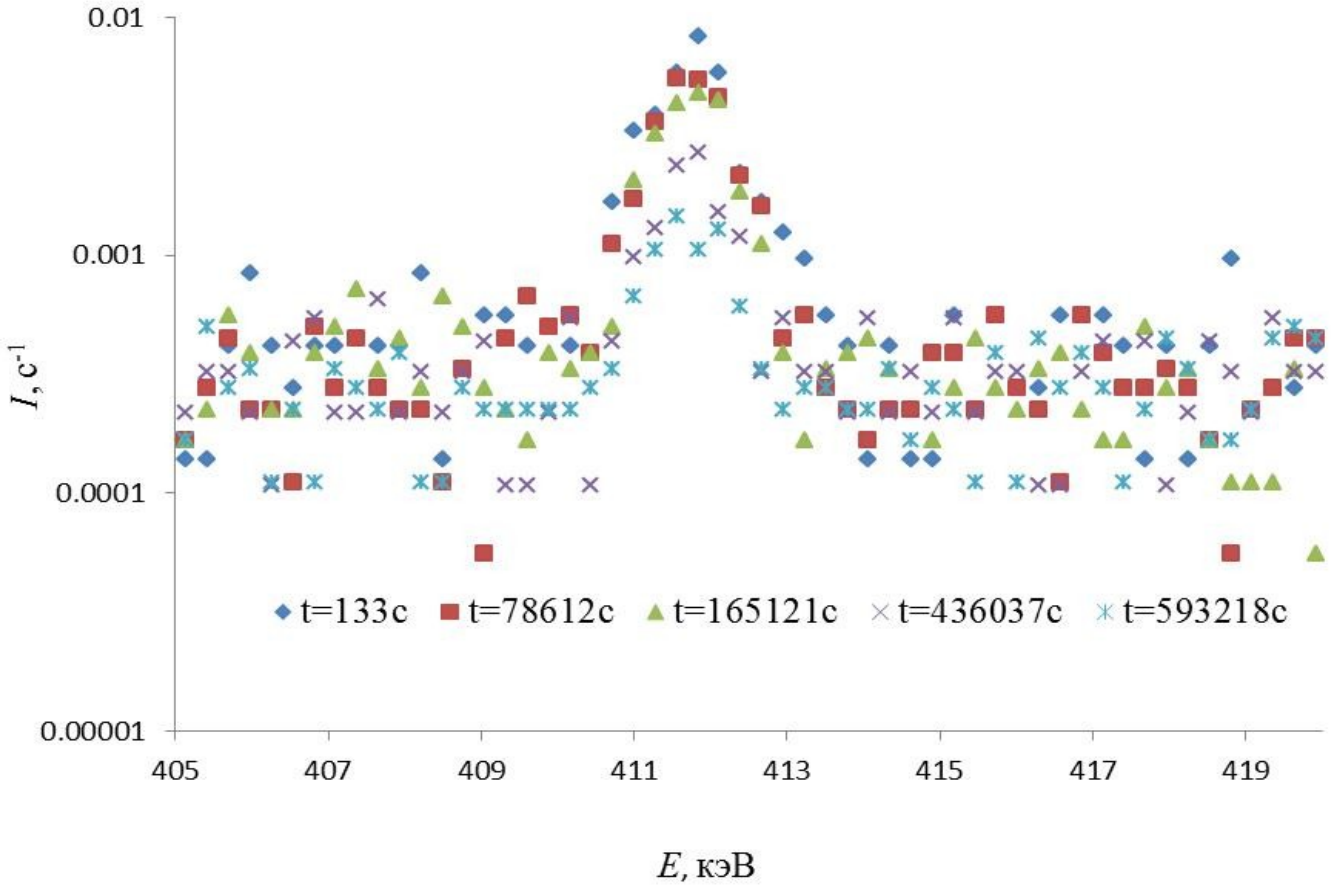
Время распада t, с	Продолжительность измерения, с	Интенсивность гамма-перехода *I*, $с^{-1}$
0	3600	0.36(4)
91020	7200	0.198(5)
349320	7200	0.053(3)
429360	15000	0.030(1)



Табличное значение 1.4701(3) сут.

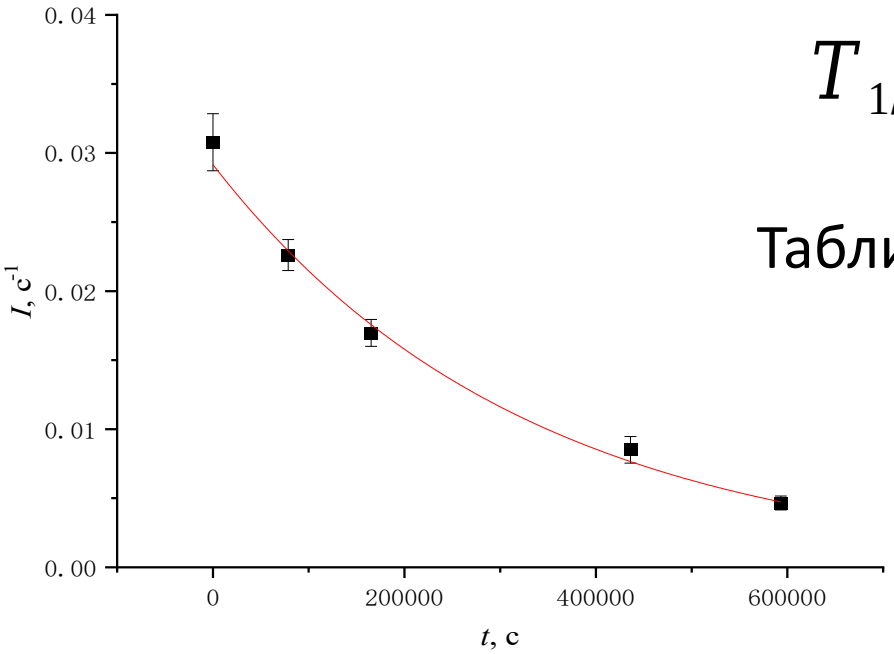
Активация золота ^{197}Au

Сечение активации золота тепловыми нейтронами составляет 98.65(9) б. Гамма-переход 411.8 кэВ в ^{198}Hg имеет выход 95.62(6)% на один распад ^{198}Au.



Определение периода полураспада

Время распада *t*, с	Продолжительность измерения, с	Интенсивность гамма-перехода *I*, $с^{-1}$	Активность *A*, Бк
133	7200	0.031(2)	13(2)
78612	18000	0.023(1)	10(1)
165121	18000	0.0170(9)	7.3(8)
436037	9250	0.0085(10)	3.6(6)
593218	18000	0.0047(5)	2.0(3)

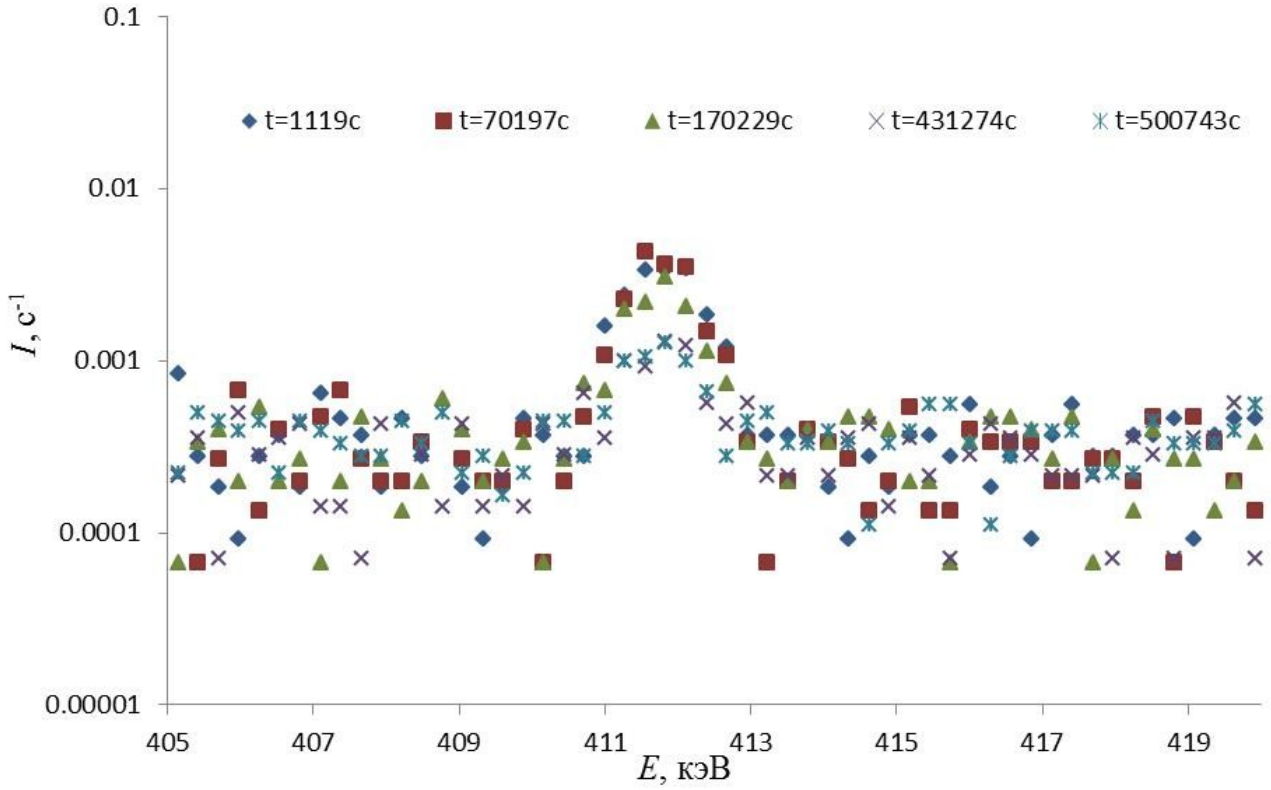


$$T_{1/2}\left(^{198}_{\square}Au\right)=2.62\left(13\right)сут.$$

Табличное значение 2.6935(4) сут.

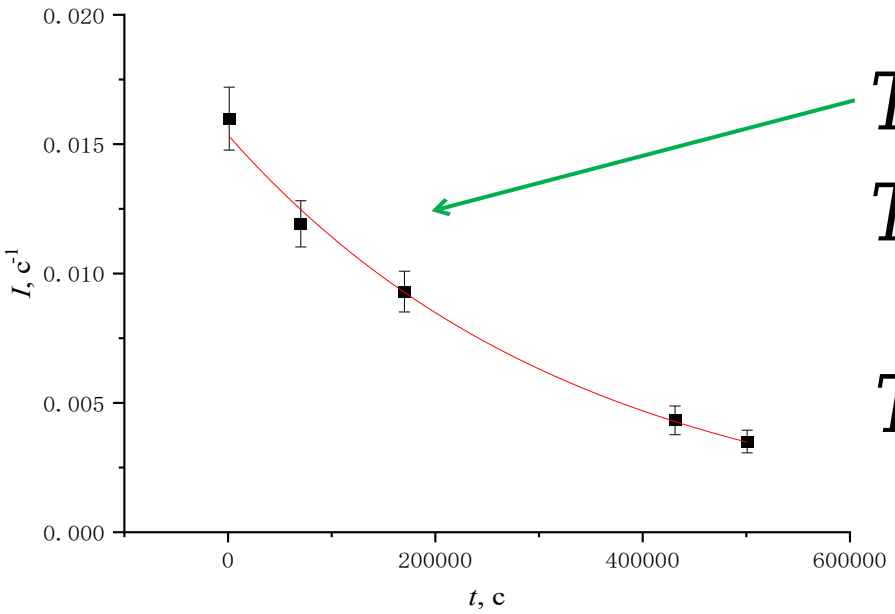
Активация золота эпитепловыми нейтронами

Кадмиевый фильтр поглощает тепловые нейтроны



Определение периода полураспада

Время распада *t*, с	Продолжительность измерения, с	Интенсивность гамма-перехода *I*, $с^{-1}$	Активность *A*, Бк
1119	10791	0.016(1)	6.8(9)
70197	15000	0.0119(9)	5.1(7)
170229	15000	0.0093(8)	4.0(6)
431274	14056	0.0043(6)	1.8(3)
500743	18136	0.0035(4)	1.5(3)



$$T_{1/2}\left(^{198}_{\square}Au\right)=2.71(11)сут.$$

$$T_{1/2}\left(^{198}_{\square}Au\right)=2.62(13)сут.$$

$$T_{1/2}\left(^{198}_{\square}Au\right)=2.67(12)сут.$$

Табличное значение 2.6935(4) сут.

Определение нейтронных потоков

По определению резонансного интеграла активность золота, облученного в кадмиевом экране (без тепловых нейтронов),

Без экрана, в потоке тепловых и эпитепловых нейтронов –

,

где m — масса золота, 28.5 мг; M=196.97 г/моль — молярная масса золота; N_A=6,022·10^{23} — число Авогадро;

- функция, отражающая динамику активации и распада; σ_T=98.65 б — сечение активации золота на тепловых нейтронах; I_p=1550 б — резонансный интеграл активации золота.

Тогда потоки эпитепловых и тепловых нейтронов:

$$f_p = \frac{A_p \cdot M}{m \cdot N_A \cdot \theta \cdot E \cdot I_p}, \quad f_T = \left(\frac{A_{p+T} \cdot M}{m \cdot N_A \cdot \theta \cdot E} - I_p \cdot f_p \right) / \sigma_T$$

Потоки нейтронов на образце по результатам пяти сеансов измерений

Номер измерения	Поток нейтронов, $см^{-2} \cdot с^{-1}$	
	Тепловые нейтроны	Эпитепловые нейтроны
1	$1.2(4)\ 10^3$	58(8)
2	$1.1(3) \cdot 10^3$	53(7)
3	$1.0(3) \cdot 10^3$	56(8)
4	$1.3(5)\ 10^3$	57(10)
5	$1.0(5)\ 10^3$	56(10)
Среднее значение	**$1.1(4) \cdot 10^3$**	**56(9)**

Спасибо за внимание

Mitropolsky_IA@pnpi.nrcki.ru