

Лекція 7

Тема. Радіометрія. Радіометричні та радіохімічні методи аналізу.

Мета. Дати означення одиницям вимірювання інтенсивності радіоактивного випромінювання та дози опромінення; ознайомити студентів з методами реєстрації радіоактивного випромінювання; дати характеристику радіохімічних методів аналізу.

Вступ.

Радіометрія – це сукупність методів вимірювання активності радіонуклідів. Основоположниками радіометрії вважають Е. Резерфорда і Х. Гейгера, які вперше в 1903 р. за допомогою іскрового лічильника здійснили визначення числа α -частинок, що випромінюються за одну секунду одним грамом Ra (питома активність). Методи радіометрії використовують для вирішення різноманітних завдань, починаючи сферою досліджень радіоізотопних індикаторів і закінчуючи датуванням в археології і геології. Звичайно вимірювання активності радіонуклідів проводять відносними методами: порівнянням досліджуваних радіоактивних джерел із зразками або за допомогою попередньо відкаліброваних приладів. Абсолютні вимірювання здійснюють за допомогою газорозрядних лічильників, йонізаційних камер, напівпровідникових детекторів, калориметрів і т.д.

План.

1. **Одиниці вимірювання інтенсивності радіоактивного випромінювання та дози опромінення.**
2. **Іонізаційні, сцинтиляційні, фотографічні методи реєстрації випромінювання.**
3. **Фізичні та хімічні методи реєстрації радіоактивного випромінювання, їх загальна характеристика.**
4. **Радіонукліди у хімічному аналізі**

Зміст лекції

1. **Одиниці вимірювання інтенсивності радіоактивного випромінювання та дози опромінення.**

За одиницю активності в системі СІ прийнято Беккерель (Бк).

1 Беккерель – активність препарату даного ізотопу або суміші ізотопів, у якому за одиницю часу відбувається один розпад. Крім цієї одиниці використовуються позасистемні одиниці **Кюрі (Ки)** і **Резерфорд (Рд)**.

$$1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^4 \text{ Рд} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк} \quad (7.1)$$

У результаті кожного акту розпаду вивільняється енергія, яка може передаватись оточуючим предметам, спричиняючи пошкодження, сила яких буде залежати від величини переданої енергії.

Енергія випромінювання, що пройшла за 1 с через 1 см² поверхні перпендикулярної до напрямку розповсюдження випромінювання, називається **інтенсивністю випромінювання**.

Кількість переданої енергії речовині називають **дозою**. Для кількісної оцінки дії будь-якого йонізуючого випромінювання в опроміненій речовині введено поняття поглинутої дози.

Поглинutoю дозою називають енергію йонізуючого випромінювання, поглинуту одиницею маси опроміненої речовини. У системі СІ одиницею поглинутої дози є **1 Грей (Гр)**.

$$1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг.} \quad (7.2)$$

Крім цієї одиниці широко використовується **1 рад**.

$$1 \text{ рад} = 0,01 \text{ Гр.} \quad (7.3)$$

Дозу, поглинуту за одиницю часу називають **потужністю дози Р (Гр/с)**. Зв'язок між поглинутою дозою і потужністю дози визначається із співвідношення

$$D=Pt, \quad (7.4)$$

де D – доза;

P – потужність дози;

t – час.

1 Рентген – доза рентгенівського або гама-випромінювання, за якої сумарний заряд додатних або від'ємних йонів, що утворюються в $1,293 \times 10^{-6}$ кг речовини дорівнює 0,1 Кл.

$$1 \text{ Р} = 87,7 \text{ рад} = 0,877 \text{ Гр.} \quad (7.5)$$

На даний час існує цілий ряд надійних методів визначення поглинутої дози.

2. Іонізаційні, сцинтиляційні, фотографічні методи реєстрації випромінювання.

Електроскоп є одним з найдавніших і найпростіших приладів, що використовуються для виявлення радіоактивності. Якщо зразок радіоактивної речовини розмістити недалеко від зарядженого електроскопа, то випромінювання створює у газі навколо електроскопа йонну провідність.

Метод фотоемульсій. Фотографічний метод є історично першим експериментальним методом реєстрації ядерних випромінювань, оскільки явище радіоактивності було відкрито Беккерелем за допомогою цього методу. Здатність швидких заряджених часток створювати приховане зображення у фотоемульсіях широко використовується і в наш час. Товстошарові фотоемульсії особливо успішно використовуються для досліджень у галузі фізики елементарних частинок та космічних променів.

Фотографічний метод виявлення радіоактивності полягає в експонуванні фотографічної емульсії аргентум(I) галогеніду під дією високоенергетичного випромінювання. Під час проявлення фотоемульсії на ній виявляються темні ділянки, які вказують на попадання на них випромінювання. Цей метод є нескладним і дає можливість виявляти випромінювання навіть з дуже слабкою інтенсивністю. Так, на фотографічних пластинах вдається зареєструвати сліди окремих часток, наприклад α -частинок, що містяться в космічних променях. Даний метод виявлення радіоактивності широко використовується для визначення дози опромінення, отриманої персоналом під час роботи з радіоактивними ізотопами в лабораторних і промислових умовах.

Йонізаційні камери. В залежності від призначення йонізаційні камери можуть бути імпульсними та інтегральними. Перші використовуються для реєстрації окремих часток і в наш час витіснені більш зручними давачами. Інтегральні йонізаційні камери реєструють йонізацію, що створюється в їх чутливому об'ємі сталою чи змінною (радіоактивність повинна змінюватись повільно) радіоактивністю, і використовуються, як правило, для вимірювання потужності доз випромінювання. Від імпульсних вони відрізняються способом приєднання до реєструючого пристрою.

Газові лічильники. Ці лічильники є конденсаторами, до пластин яких прикладена висока напруга. Існують пропорційні лічильники, які працюють у пропорційній ділянці напруг і використовуються як для реєстрації окремих часток, так і для розпізнавання їх за енергіями, а також лічильники Гейгера – Мюллера (рис. 7.1), що працюють у ділянці самостійного розряду і використовуються для визначення числа часток, незалежно від їх енергії.

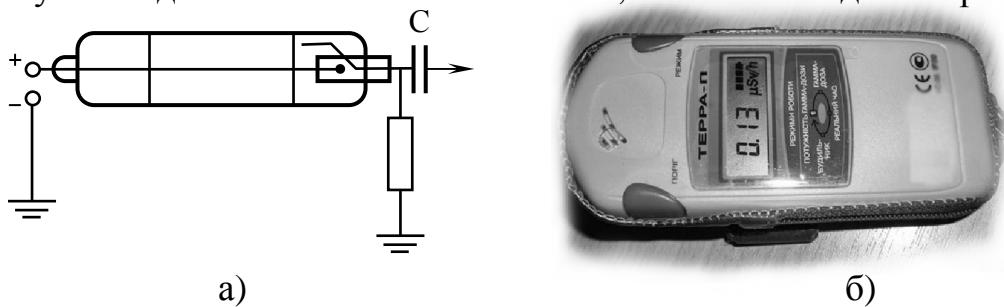


Рис. 7.1. Лічильник Гейгера-Мюллера (а – схема; б – сучасний вигляд).

Лічильник Гейгера – Мюллера уявляє собою наповнену газом (наприклад, аргон з домішками парів етанолу, за тиску близько 0,1 атм) скляну трубку з двома електродами, до яких прикладено напругу близько 1000 В. У разі попадання в трубку будь-якої частинки з високою енергією, наприклад α - чи β -частки, виникає лавинний процес утворення йонів і між електродами з'являється йонна провідність. Із ввімкненого послідовно з лічильником резистора на вихід реєструючого пристрою поступає імпульс напруги. За показниками електронного індикатора імпульсів визначається число швидких заряджених часток, зареєстрованих лічильником.

Сцинтиляційні лічильники. Світіння деяких речовин під впливом радіоактивних випромінювань відоме ще з часів К. Рентгена, який використовував для якісної дозиметрії люмінесценцію цинк сульфід. Для ряду речовин світіння після дії радіації можна пояснити переходом атомів і молекул із збуджених станів, що виникли під дією радіації, в основний. Час, протягом якого висвічується, наприклад, половина збуджених атомів і молекул, характеризує механізм переходу. Якщо константи світіння мають величину 10^{-8} – 10^{-9} с, то сцинтиляційний процес називають **флуоресценцією**. За тривалого характеристичного світіння процес називають **фосфоресценцією**. Однак рахувати спалахи світла оком дуже незручно та ненадійно. Сцинтиляційні лічильники знайшли широке розповсюдження тільки тоді, коли спалахи світла почали реєструвати фотоелементом.

У разі дії радіоактивної частки сцинтилятор дає спалах світла, який на фотоелементі перетворюється в імпульс струму, посилюється електронним помножувачем та лінійним підсилювачем і подається на індикатор.

У якості сцинтиляторів використовуються різні неорганічні та органічні люмінофори. Це, наприклад ZnS , активований сріблом або міддю, $NaI(Tl)$, $CaWO_4$, $MgWO_4$, $LiI(Sn)$, нафтален, антрацен, стильбен та тверді розчини цих речовин у пластмасах (полістирені, полівінілтолуені). Рідкі сцинтилятори – це розчини деяких флюоресцентних органічних речовин у розчинниках (наприклад, розчин нафталену в толуені). Сцинтиляційні лічильники можна зробити чутливими до одного виду випромінювання і малочутливими до іншого.

Сцинтиляційні лічильники володіють рядом переваг порівняно з йонізаційними камерами і лічильниками Гейгера-Мюллера. Оскільки інтенсивність світлового спалаху пропорційна енергії частинки (за умови її повного поглинання), сцинтиляційні лічильники можуть не тільки рахувати кількість радіоактивних часток, але й ідентифікувати їх за енергіями.

3. Фізичні та хімічні методи реєстрації радіоактивного випромінювання, їх загальна характеристика.

Напівпровідникові лічильники. Принцип дії напівпровідникових лічильників схожий на принцип дії йонізаційних камер. Ядерна частинка, що попадає в електричне поле, створене в низькопровідному середовищі, йонізує його, в результаті чого виникає електричний імпульс. У випадку газової камери частинками-провідниками є електронно-йонні пари, у випадку твердого тіла — електронно-діркові пари. Напівпровідникові детектори мають ряд переваг порівняно з іншими:

- на створення електронно-діркової пари потрібно приблизно в десять разів менше енергії, ніж електронно-йонної, що дає можливість отримати краще електричне розділення;
- напівпровідникові детектори можуть працювати в широкій області енергій йонізуючих часток (від сотень KeV до сотень MeV);
- ці лічильники не потребують високої напруги, мають невеликі розміри, працюють у широкому інтервалі температур, не чутливі до сильного магнітного поля.

Калориметричний метод вимірювання інтенсивності випромінювань. Калориметричний метод заснований на вимірюванні кількості тепла, що виділяється у результаті взаємодії випромінювання з речовиною. Для цього необхідно, щоб все випромінювання поглиналось в калориметрі, що просто здійснити для α -і β -частинок і важко досягти для γ -випромінювання.

Калориметричні методи дають можливість безпосередньо визначати поглинуту дозу, не вимагають від експериментатора великих зусиль. У разі правильного вибору методики можна отримувати такі ж точні результати, як і під час йонізаційних вимірювань. Разом з тим, калориметрична техніка, має і специфічні недоліки, які обмежують її широке використання. Калориметричні методи володіють низькою чутливістю (зазвичай необхідна потужність дози, що перевищує 1 Крад/г), потребують великих витрат часу, а необхідна для

роботи апаратура виявляється складною і громіздкою. Витрати поглинутої енергії на побічні процеси, крім нагрівання (наприклад, на хімічні перетворення, вторинне випромінювання), призводять до помилок. У більшості випадків, однак, побічні процеси можна врахувати за допомогою відповідних поправок.

Калориметричний метод має переваги перед іншими методами у вимірюванні абсолютної активності α - і β -препаратів, тому що зникає потреба у використанні специфічних правил приготування препаратів, які враховують самопоглинання в препараті.

Хімічний метод реєстрації випромінювань. Хімічний метод використовується переважно для вимірювання великих доз (10^3 - 10^5 Р, іноді до 10^9 Р), хоча останнім часом з'явилися дозиметри, чутливі до десятків Рентген.

Дія хімічних дозиметрів ґрунтується на вимірюванні кількості продуктів хімічної реакції, що відбулась під дією випромінювання. Найчастіше використовується феросульфатний дозиметр, у якому ферум(II) під дією випромінювання окиснюється до тривалентного стану, і концентрація останнього вимірюється звичайними хімічними методами. Феросульфатний дозиметр уявляє собою насичений киснем розчин солі Мора (10^{-2} – 10^{-3}) в 0,8 М розчині сульфатної кислоти. На кожні 100 еВ поглинутої енергії в середньому $15,5 \pm 0,1$ атомів Fe^{2+} переходить у Fe^{3+} . Під час вимірювання доз у інтервалі $4 \cdot 10^3$ - $4 \cdot 10^4$ точність вимірювання не нижча 1%.

Іноді використовується реакція, заснована на відновленні церій(IV) сульфату до тривалентного стану в сульфатнокислому середовищі під дією випромінювання. Для вимірювання порівняно низьких доз (20–1000 Р) використовуються дозиметри з хлорованими вуглеводнями, після опромінення яких виникають ланцюгові реакції, що зумовлює багатократне посилення початково слабкої хімічної реакції.

У тих випадках, коли висока точність вимірювання не обов'язкова, найбільш зручними хімічними дозиметрами є пластикові плівки. Перевага пластиків – їх низька вартість, прозорість для випромінювань, гнучкість, універсальність та доступність. Для дозиметрії використовують такі полімери, як целофан, поліетилен, полівінілхлорид та поліестери.

Завдяки цим перевагам дозиметрія за допомогою пластикових плівок першою отримала промислове застосування в процесах стерилізації харчових та медичних продуктів, де необхідно контролювати дозу, отриману окремими зразками. Інша важлива галузь використання пластикових дозиметрів – вимірювання розподілу доз у глибині виробу і оцінка доз на різних ділянках поверхні скануванням електронним пучком.

4. Радіонукліди у хімічному аналізі.

Радіоактивні ізотопи досить часто використовуються у хімічному аналізі. Кожний радіометричний метод має свої специфічні особливості і апаратуру. Загальним для всіх методів є використання радіоактивних ізотопів, що вимагає знання їх основних властивостей і техніки безпеки, а також необхідність вимірювання радіоактивності і вміння використовувати відповідну апаратуру.

Пряме визначення хімічних елементів за допомогою радіоактивних реагентів. Метод був розроблений у 1926 р. В. Еренбергом, який використовував для аналізу природні радіоактивні ізотопи Плюмбуму. Метод прямого радіометричного визначення оснований на осадженні досліджуваного елементу у вигляді малорозчинної сполуки надлишком реагенту заданої концентрації, міченого радіоактивним ізотопом з відомою питомою активністю. Цей метод може використовуватись у всіх випадках селективного утворення досліджуваними йонами нерозчинного осаду з міченим реагентом.

Радіометричне титрування базується на тому, що визначуваний у розчині йон утворює з реагентом малорозчинну сполуку (або сполуку, яка легко екстрагується). Індикатором у цьому процесі служить зміна радіоактивності розчину. Точку еквівалентності визначають за зламом кривої титрування (в координатах: об'єм доданого реагенту – радіоактивність титрованого розчину).

Точність методу нижча за точність звичайних методів титрування, тому що поряд із звичайними помилками накладаються помилки вимірювання радіоактивності. Однак помилки, пов'язані з недосконалістю фіксації точки еквівалентності за індикатором, за умови використання радіоактивних індикаторів відсутні.

Радіокулонометричне титрування є варіантом осаджувального радіометричного титрування. В цьому випадку йони титранту регенеруються шляхом електролізу.

Метод ізотопного розведення заснований на розведенні розчину сполуки, міченої радіоактивним ізотопом, неактивним компонентом суміші. У цьому випадку питома активність сполуки, міченої радіоактивним ізотопом, зменшується. Після виділення визначуваної речовини вимірюють її радіоактивність. Знаючи початкову та кінцеву питомі активності, легко визначити вміст досліджуваної речовини. Цей метод дає можливість проводити кількісні визначення компонентів складної суміші, які важко повністю відділити один від одного. Він дає можливість визначити загальний вміст елементу в суміші чи вміст його у визначеному окисненому стані. Методом ізотопного розведення можна визначити вміст рідкісноземельних елементів у суміші, лужних елементів у випадку їх одночасної присутності, амінокислот у суміші, цирконію в присутності титану та гафнію. Метод дозволяє легко визначити вміст рухливого гідрогену в органічних сполуках.

Активаційний аналіз – заснований на утворенні радіоактивних ізотопів із стабільних ізотопів визначуваного елементу, який піддається опроміненню ядерними частинками. У результаті активність радіоактивного ізотопу, що утворився, пропорційна числу атомів визначуваного елементу. Активаційний аналіз доцільно використовувати для визначення малих домішок у речовинах великої чистоти, наприклад, домішок у напівпровідниках, конструкційних матеріалах ядерних реакторів і т.д. Зазвичай аналітичні методи в цьому випадку не використовуються внаслідок малої чутливості.

Визначення вмісту хімічних елементів за їх радіоактивністю. Кількісне визначення радіоактивних елементів, а також нерадіоактивних елементів, що містять в природній суміші ізотопів радіоактивний ізотоп, може бути виконано за їх випромінюванням. Визначають абсолютну радіоактивність

(кількість розпадів за 1 с) аналізованого зразка і проводять розрахунок числа атомів радіоактивного ізотопу за законом радіоактивного розпаду.

У зв'язку з труднощами визначення абсолютної радіоактивності цей спосіб є малопринятим. Більш розповсюдженим є спосіб вимірювань, у якому радіоактивність аналізованого зразка порівнюється із вимірюваною в точних умовах радіоактивністю еталона, що містить відому кількість визначуваного елемента. Розрахунок результатів аналізу проводять за формулою:

$$p_x = p_e \frac{J_x}{J_e} \quad (7.6)$$

де p_x і p_e – вміст визначуваного елемента в аналізованому зразку та еталоні;

J_x і J_e – радіоактивність аналізованого зразка та еталона відповідно.

Для серії еталонів доцільним є графічне визначення результатів аналізу за комбінованим графіком у координатах «радіоактивність – вміст визначуваного елемента в еталоні».

Фотонейтронний метод оснований на утворенні нейтронів під дією фотонів високої енергії на ядра хімічних елементів. Нейтрони, що виділяються, реєструють за допомогою нейтронних лічильників. Реакція здійснюється в тому випадку, коли фотони мають енергію, вищу за енергію зв'язку нейтронів у ядрі визначуваного елемента. Для більшості хімічних елементів енергія зв'язку нуклонів в ядрі складає 6–8 МеВ. Енергія зв'язку нуклонів у ядрі дейтерію складає 2,226 МеВ і берилію – 1,666 МеВ. Це дає можливість визначати, наприклад, берилій фотонейтронним методом у присутності інших елементів.

Для цього необхідний потік фотонів з енергією 1,666 МеВ і у випадку присутності дейтерію – нижче 2,226 МеВ. Такий потік отримують за допомогою радіоактивних ізотопів, наприклад ^{124}Sb , період напіврозпаду якого рівний 60,1 дні, а енергія γ -променів складає 1,7 і 2,1 МеВ. Визначення проводиться послідовним вимірюванням густини потоку нейтронів від еталонного та аналізованого зразків графічно чи за формулою:

$$C_x = C_e \frac{J_x}{J_e} \quad (7.7)$$

де C_x і C_e – концентрація берилію в досліджуваному розчині та еталоні;

J_x і J_e – ефективності потоку нейтронів від досліджуваного зразка та еталону відповідно.

Під час досліджень необхідно враховувати можливість поглинання повільних нейтронів домішками, які можуть бути в аналізованому зразку, наприклад, ізотопами калію, літію, бору, рідкоземельних елементів тощо. Ця похибка може складати від 4 до 16%. Слід також враховувати можливу похибку, що виникає в товстих зразках внаслідок різниці поглинання γ -променів у аналізованому та еталонному зразках за умови їх неоднакової густини.

Рентгенорадіометричний аналіз базується на вимірюванні X-випромінювання, що виникає в результаті взаємодії йонізуючого випромінювання радіоізотопного джерела з електронами внутрішніх оболонок

атомів аналізованої речовини. У *флуоресцентному* варіанті методу вимірюють потік квантів рентгенівської флуоресценції, енергія яких характеризує визначуваний елемент, а інтенсивність – його вміст. У *адсорбційному* варіанті використовують різницю в ступені послаблення пробою двох чи більше потоків Х- чи м'якого γ -випромінювання з близькими енергіями. Вміст елемента в пробі знаходять за порівнянням з вмістом його в еталонному зразку. Для реєстрації випромінювання використовують радіометричну апаратуру з напівпровідниковими чи сцинтиляційними детекторами випромінювання. Межа визначення елементів цим методом складає $10^{-4} - 10^{-10} \%$, а час визначення від 30 с до 10 хв. Цей метод дає можливість визначити 10 – 15 елементів одночасно, проводити елементний аналіз складних сумішей і поверхневих шарів матеріалів, а також виявлення руд та каротаж свердловин без відбору проб, за допомогою переносних давачів.

Рентгенівський флуоресцентний аналіз є одним з різновидів рентгенівської спектроскопії. Прилад для даного методу аналізу складається з рентгенівської трубки, кристала-аналізатора чи дифракційної ґратки, що розкладають вторинне Х-випромінювання в спектр, і детектора – лічильника йонізуючого випромінювання. Якісний рентгенівський флуоресцентний аналіз заснований на лінійній залежності квадратного кореня частоти характеристичного Х-випромінювання від атомного номера елемента (**закон Мозлі**), кількісний – на зв'язку між інтенсивністю цього випромінювання і числом випромінюючих атомів. Похибки зумовлені, головним чином, поглинанням характеристичного випромінювання зразком; відносне стандартне відхилення складає $10^{-3} - 10^{-2}$. Даний метод аналізу використовується для визначення всіх елементів Періодичної системи, починаючи з натрію, в розчинах та твердих тілах (межі визначення $10^{-3} - 10^{-4}\%$), а також для дослідження природи хімічних зв'язків, розподілу валентних електронів, визначення зарядів йонів та ін.

Радіоактивні ізотопи використовуються також для встановлення повноти та чистоти розділення багатокомпонентних сумішей. Контроль розділення під час електрофорезу, електролізу, хроматографії, екстракції і т.д. легко здійснюється за допомогою радіоактивних ізотопів, що входять до складу компонентів суміші. У цьому випадку можна встановлювати забрудненість однієї фракції розділеної суміші іншим компонентом і ступінь розділення речовини, а отже, і перевірити методику звичайного хімічного аналізу.

Висновки.

Енергія випромінювання, що пройшла за 1 с через 1 см^2 поверхні перпендикулярної до напрямку розповсюдження випромінювання, називається **інтенсивністю випромінювання**.

Кількість переданої енергії речовині називають **дозою**. Для кількісної оцінки дії будь-якого йонізуючого випромінювання в опроміненій речовині введено поняття поглинутої дози.

Поглинutoю дозою називають енергію йонізуючого випромінювання, поглинуту одиницею маси опроміненої речовини. У системі СІ одиницею поглинутої дози є **1 Грей (Гр)**.

Радіоактивні ізотопи досить часто використовуються у хімічному аналізі. Кожний радіометричний метод має свої специфічні особливості і апаратуру. Загальним для всіх методів є використання радіоактивних ізотопів, що вимагає знання їх основних властивостей і техніки безпеки, а також необхідність вимірювання радіоактивності і вміння використовувати відповідну апаратуру.

Література.

1. Мідак Л.Я., Кравець І.В. Основи радіохімії. – Івано-Франківськ: пп Голіней, 2013. – 160 с.
2. Краткий курс радиохимии/ Под. ред. А.В. Николаева. - М., 1969.
3. Несмеянов В.Н. Радиохимия. - 2изд. - М., 1978.
4. Нефедов В.Д., Текстер Е.Н., Торолова М.А. Радиохимия. - М., 1987.
5. Несмеянов А.Н. Прошлое и настоящее радиохимии - Л., «Химия». - 1985.
6. Руководство к практическим занятиям по радиохимии/ Под ред. А.Н. Несмеянова. - М., 1980.
7. Коренман И.М. Справочник. Методы количественного химического анализа. – М.: Химия, 1989.
8. Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия/ Пер. з англ. В.Н. Лисцова. – М.: Атомиздат, 1974.

Запитання для самоперевірки.

1. Дайте означення одиницям вимірювання інтенсивності радіоактивного випромінювання та дози опромінення.
2. Що таке поглинута доза?
3. Поясніть суть методів реєстрації радіоактивного випромінювання. Вкажіть їх переваги та недоліки.
4. Як визначають точку еквівалентності у радіометричному титруванні? Який індикатор при цьому використовують?
5. Поясніть суть активаційного аналізу.
6. Вкажіть переваги та недоліки фотонейтронного та рентгенорадіометричного аналізів.