

І.В. Мазепа¹, С.Б. Смірнов², О.В. Андреєва², В.М. Подтинних²

Адаптація ядерного реактора ИР-100 для визначення вмісту важких металів в мікрооб'єктах

¹Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

²Севастопольський національний університет ядерної енергії та промисловості,
вул. Курчатова, 7, Севастополь, 99015, Україна

Проведено аналіз можливостей ядерного реактору ИР-100 для визначення мікрокількостей важких металів у стандартних розчинах і воді. На основі дослідження характеристик експериментальних каналів ИР-100, хімічної чистоти матеріалів матриці і контейнерів, часу опромінення і експозиції радіонуклідів, маси досліджуваних зразків, чутливості та відтворюваності результатів адаптовано ИР-100 для радіохімічного визначення металів в пробах.

Ключові слова: ядерний реактор, нейтронно-активаційний аналіз, важкі метали.

Стаття постуила до редакції 12.02.2009; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Класичні методи дослідження металів в об'єктах живої та неживої природи, зокрема, колориметричні, спектральні, хроматографічні, використовуються для аналізу вмісту металів у зразках, коли їх концентрація не нижче 10^{-6} %. У зв'язку з розвитком нанотехнологій і необхідністю досліджувати біологічні мікрооб'єкти (клітини, субклітинні фракції) виникла необхідність використовувати прилади, що дозволяють вимірювати нано- чи пікограмові величини. В останні десятиріччя для вирішення цієї проблеми в аналітичну практику зроблена спроба ввести високочутливі фізичні методи: атомної емісійної спектрометрії, інструментального нейтронно-активаційного аналізу, лазерної мас-спектрометрії, EXAFS-спектрометрії та мікросканування пучком синхротронового випромінювання, в основі яких лежить фокусування сильного лазерного променя з довжиною хвилі $1,064 \text{ мкм}$ і $g=10^{10} \text{ Вт/см}^2$ (де g – густина теплового потоку) на поверхню досліджуваного зразка, що знаходиться у вакуумній камері мас-спектрометра з тиском $p=10^{-7} \text{ Па}$. Під дією такого опромінення відбувається утворення лазерної плазми, йонний склад якої ідентичний елементному складу досліджуваного зразка. Даний клас приладів дозволяє визначати метали в кількостях 10^{-7} - 10^{-9} г.

Нейтронно-активаційний аналіз (НАА) є одним з найбільш чутливих і специфічних методів, за

допомогою якого можна визначити кількості широкого інтервалу елементів у діапазоні мас нанограмових величин [1-4]. Висока чутливість методів вимірювання радіоактивності, задовільна специфічність характеристик радіоактивних ізотопів (період напіврозпаду та енергія випромінювання) та потужні ядерні реактори, що генерують інтенсивні потоки нейтронів роблять нейтронно-активаційний аналіз актуальним і перспективним.

І. Експериментальна частина

Радіоактиваційний аналіз – це метод якісного та кількісного елементного аналізу речовин, який базується на активації атомних ядер з наступним дослідженням утворених радіоактивних ізотопів (радіонуклідів). Речовину опромінують ядерними частинками (тепловими чи швидкими нейтронами, протонами, дейтронами, альфа-частинками тощо) чи гамма-променями. Після опромінення визначають вид, тобто, порядковий номер та масове число утворених радіонуклідів за їх періодами піврозпаду та енергіями випромінювання E , які є найбільш характеристичними параметрами. Оскільки ядерні реакції, що приводять до утворення тих чи інших радіонуклідів, відомі, можна встановити, які атоми були вихідними.

Кількісний активаційний аналіз базується на тому, що активність утвореного радіонукліда пропорційна числу ядер вихідного ізотопу, який бере участь в ядерній реакції. При абсолютному аналізі вимірюють активність радіонукліда і вираховують вихідний вміст досліджуваного елемента за формулою:

$$m = N \cdot M / N_A E \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot \theta \exp(-\lambda \cdot t_2) [1 - \exp(-\lambda \cdot t_1)] \quad (1)$$

де m - маса досліджуваного елемента, г;

N - швидкість підрахунку, імпл/с;

M - атомна маса досліджуваного елемента;

E - ефективність реєстрації вимірювальної апаратури (відношення числа зареєстрованих імпульсів до числа актів радіоактивного розпаду);

Φ - потік частинок або γ -квантів, що попадають на досліджувану пробу, число нейтронів $n_0 / (\text{см}^2 \cdot \text{с}) = (\text{см}^2 \cdot \text{с})^{-1}$;

σ - переріз (вірогідність) ядерної реакції, барни (10^{-24} см^2);

θ - частка досліджуваного радіонукліда в природній суміші;

λ - стала розпаду (тобто $1/T_{1/2}$ утвореного радіонукліда), с^{-1} ;

t_1 - час опромінення зразка, с;

t_2 - час витримки (час, що пройшов з моменту закінчення опромінення до початку вимірювання активності, с);

N_A - число Авогадро.

Абсолютний метод характеризується значною похибкою (відносне стандартне відхилення дорівнює 0,4-0,6), що зумовлено неконтрольованими коливаннями величини Φ , складністю визначення E , похибками табличних величин тощо. З врахуванням цих обмежень НАА проводять відносним методом, який базується на порівнянні активності досліджуваного зразка і стандартних зразків з точно відомими концентраціями металів. Опромінення та вимірювання активності досліджуваної проби і стандарту проводяться в аналогічних умовах.

Розрахунок маси речовини в зразку проводять за формулою:

$$\frac{M_n}{M_{St}} = \frac{A_n}{A_{St}} \quad (2)$$

де M_n - маса елемента в пробі;

M_{St} - маса елемента в стандарті;

A_n - активність елемента в пробі;

A_{St} - активність елемента в стандарті.

Для підвищення чутливості методу використовуються додаткові процедури. Зокрема, хімічним методом відділяють елемент чи його сполуку від інших радіонуклідів, досягаючи радіохімічної чистоти [5,6]. При неефективності такої процедури в досліджувану пробу додають певну кількість досліджуваного елемента, який служить носієм для малої кількості елемента проби.

Нейтронно-активаційний аналіз переважно використовують для дослідження тих металів, які:

1) мають достатньо великий період напіврозпаду так, щоб можна було легко вести підрахунок

імпульсів;

2) випромінюють промені або частинки, які можна підрахувати.

З урахуванням цього, нейтронно-активаційним методом можна визначити близько 70 елементів. Варто зауважити, що з цього числа необхідно виключити леткі елементи, оскільки їхнє визначення обмежено через короткий період напіврозпаду утворених ізотопів і низькою чутливістю. Найбільш ефективним і доступним джерелом активації елементів є ядерні реактори, які дають потік переважно відносно повільних нейтронів. Перевагою повільних електронів як активуючих частинок є те, що має місце одна реакція, тобто, n, γ -реакція і поперечний переріз цієї реакції є досить високим [1, 7, 8].

Метою даної роботи є виявлення можливостей використання нейтронно-активаційного аналізу на ядерному реакторі ІР-100 для визначення вмісту важких металів в об'єктах біосфери.

Для досягнення мети проаналізовано:

- ефективність нейтронного потоку для перетворення хімічного елемента у відповідний радіонуклід в центральному та вертикальному експериментальних каналах;
- радіохімічну чистоту матеріалів для виготовлення контейнерів;
- геометрію і масу досліджуваного зразка;
- час опромінення зразка та експозицію його перед вимірюванням;
- залежність активності радіонукліда від маси досліджуваного елемента.

II. Аналітична частина

1. Будова і властивості ядерного реактора ІР-100 детально описані в документах, якими укомплектований прилад, тому доцільно лише охарактеризувати деякі деталі, що мають значення для розуміння мети даної роботи. Реактор ІР-100 використовується для проведення науково-дослідних та навчальних робіт в області молекулярної та ядерної фізики, радіаційної хімії, для виробництва радіоактивних ізотопів, приладів та обладнання, опромінених в полях гамма-квантів, а також для підготовки спеціалістів по експлуатації ядерних реакторів. Реактор ІР-100 гетерогенний, на теплових нейтронах, басейнового типу з використанням в якості сповільнювача і теплоносія знесолону воду.

Конструктивно реактор виготовлений у формі бака з діаметром 1800 мм і висотою 4400 мм, на днищі якого на спеціальній підставці розташована активна зона з графітовим відбивачем. Бак реактора розміщений в колодці, який знаходиться в масиві біологічного захисту. Активна зона має форму шестигранної призми і формується із тепловідвідних касет (фрагментів), які хвостовиками встановлені в направляючу решітку. Висота активної зони 500 мм, діаметр призми 460 мм.

2. Реактор укомплектований декількома

експериментальними пристроями:

- відкатний короб розміром 800x800 мм;
 - теплова колона розміром 1200x1200 мм;
 - пневмопошта діаметром 30 мм;
 - горизонтальні експериментальні канали діаметром 100 мм (3 штуки);
 - вертикальні експериментальні канали діаметром 76мм (2 штуки) і діаметром 48 мм (6 штук);
 - центральний експериментальний канал діаметром 36 мм (1 штука);
 - гаряча камера ;
 - експериментальна установка «сигма-сигма».
3. Нейтронно-фізичні характеристики реактора

такі:

- тепла потужність 200 кВт;
- максимальна температура твела 373 К;
- максимальна температура на виході із активної зони 328 К.
- максимальні значення густини потоку теплових нейтронів в центрі активної зони $5,4 \times 10^{12}$ нейтронів n_0 (см²·с)⁻¹.

Сповільнювач і теплоносій – знесолена вода. Відбивач – знесолена вода, графіт. Величини густини потоку теплових нейтронів в різних експериментальних каналах при потужності 200 кВт приведені в табл.1.

Таблиця 1

Густина потоку теплових нейтронів в різних експериментальних каналах при потужності 200 кВт

Експериментальний канал	Густина потоку теплових нейтронів, 10^{12} , число нейтронів n_0 (см ² ·с) ⁻¹
ГЕК-1	1,04
ГЕК-2	7,40
ГЕК-3	1,20
ЦЕК	5,40
ВЕК-1	2,24
ВЕК-2	2,22
ВЕК-3	0,68
ВЕК-4	2,22
ВЕК-5	1,98
ВЕК-6	1,94
ВЕК-7	0,60
ВЕК-8	0,44
висувний короб	0,24
теплова колонка	0,20

4. Враховуючи той факт, що потужність нейтронного потоку ІР-100 на 4 порядки вища потужності перших ядерних реакторів, що використовувалися для нейтронно-активаційного методу визначення металів, можна стверджувати, що за цим параметром даний реактор цілком придатний для визначення вмісту металів за методом НАА. Вимагає порівняльної оцінки ефективність опромінення зразків в центральному та вертикальному експериментальних каналах. Порівнюючи результати опромінення проб в обох каналах реактора встановлено, що активність радіоізотопів та відтворюваність результатів в центральному каналі вищі, ніж у вертикальному.

5. При дослідженні матеріалів для контейнерів поліетилену, кварцу, політетрафторетилену [(тефлон), фторлон-4 (фторопласт-4)] встановлено, що найбільш стабільним в потоці теплових нейтронів ІР-100 виявився тефлон, проте радіохімічна чистота вихідного матеріалу не відповідає технологічним потребам. Тим не менше на даному етапі досліджень використання такого тефлону виправдане.

6. Важливим фактором при нейтронно-активаційному дослідженні, що суттєво впливає на достовірність результатів є геометрична форма

досліджуваного зразка. У спеціалізованих лабораторіях різних країн використовуються довільні геометричні форми. Із результатів проведених нами досліджень різних біологічних матеріалів, витікає висновок, що досліджуваний зразок у вигляді порошку (золи), що знаходиться у циліндричному контейнері розміром 10x10x5 мм дає задовільні результати для визначення вмісту металів в пробі. Маса проби, що є задовільною для розрахунку вмісту елементу складає від 5до 20 мг з вмістом досліджуваного металу декілька мікрограм.

7. Час опромінення і експозиція опроміненої проби перед вимірюванням встановлюється для кожного елементу експериментально і становить в середньому від декількох годин до декількох днів.

8. Залежність активності радіонуклідів від маси досліджуваного елемента має чітку залежність. Як приклад у табл.2 приводяться отримані нами результати для кадмію.

9. Як кожний метод дослідження, нейтронно-активаційний метод має власні переваги і недоліки. При виборі методу дослідження вмісту металів в пробах біосфери необхідно проаналізувати позитивні та обмежуючі сторони даного методу і лише після цього визначитися чи можна використати нейтронно-

активаційний аналіз для вирішення поставленої мети.

Таблиця 2

Залежність активності радіонукліду ^{115}Cd від маси елемента в центральному каналі ядерного реактора ИР-100

Номер зразка	Маса елемента, мкг	Середньостатистична активність нукліда, $\cdot 10^2$, барни	Абсолютне відхилення	Достовірність ідентифікації, %
1	5	2,7127	8,3765	92,9
2	5	2,5281	7,8140	92,9
3	5	2,5691	7,8826	92,9
4	10	4,5614	12,878	97,1
5	10	4,7941	13,521	97,1
6	10	4,9361	13,645	97,1
7	20	9,4836	25,294	97,1
8	20	10,100	27,064	97,0
9	20	9,3923	25,338	97,0

При опроміненні, як уже згадувалось вище, в тій чи іншій мірі майже всі елементи перетворюються в радіонукліди, проте період напіврозпаду деяких з них настільки малий, що неможливо провести вимірювання активності, особливо у випадках проведення додаткових хімічних процедур, зокрема, при виділенні досліджуваного радіонукліда з маси супутніх активованих елементів. У групу таких елементів відносяться літій, бор, кисень, флуор, інертні гази.

За схожих обставин, важко аналізуються нейтронно-активаційним методом елементи з періодом напіврозпаду декілька хвилин: Ti, Al, Mg, V, Nb. Деякі елементи (Be, H і Pb) після нейтронної активації перетворюються в радіонукліди з тривалим періодом напіврозпаду і низькою чутливістю, що є суттєвим обмеженням при аналізі їхнього вмісту цим методом.

10. Розглядаючи метод нейтронної активації як метод дослідження вмісту металів в пробах, необхідно врахувати також фізичні та хімічні обмеження. До фізичних обмежень відносяться ті, які супроводжують процес опромінення досліджуваної проби нейтронами. Зокрема, одночасно з нейтронами в ядерному реакторі виділяється енергія у формі тепла, у зв'язку з чим, зразок досліджуваного матеріалу і контейнер, в якому знаходиться проба, повинні витримувати таке теплове напруження. В сучасних реакторах, у зонах опромінення проб проблема теплового режиму особливих обмежень не створює, але проблеми виникають іншого характеру, зокрема, проблемними є форма проби, чистота матричної основи, пробірки чи контейнера, в якій знаходиться проба, розміщення проби в зоні активного опромінення тощо. Єдиної точки зору щодо вирішення цих проблем немає і тому, як правило, все це розв'язується дослідником експериментально.

Агрегатний стан проби найчастіше представляється у твердому вигляді, кристалічній чи аморфній формі. Для упаковки проби використовуються поліетилен, кварцові тиглі, але,

найчастіше, тефлон. Тефлонові контейнери, що виробляються спеціалізованими фірмами, цілком задовільні за стійкістю до температури активної зони реактора і є хімічно чисті та інертні до взаємодії з матеріалом контейнера. Проби в рідкій фазі перед дослідженням поміщають в кварцові ампули, які після запаювання переносять у відповідний експериментальний канал. Перед опроміненням проби випробовують на стійкість до активної зони реактора при нагріванні до 100°C протягом 24 год.

11. Суттєві обмеження при використанні нейтронно-активаційного методу створюють хімічні явища, що супроводжують опромінення проби нейтронами і гама-променями в ядерних реакторах. Основним хімічним процесом, що спостерігається під впливом гама-променів і нейтронів є руйнування матеріалу пробірок і кварцових контейнерів, в яких розміщені проби. Кварц, зокрема, після декількох сеансів опромінення в каналі реактора чорніє, а поліетилен стає крихким і темним. Процеси руйнування відбуваються і в матеріалі проби, що призводить до утворення газових продуктів, які суттєво підвищують тиск у закритих контейнерах з можливим руйнуванням всієї проби.

Комплекс проблем, що можуть негативно впливати на об'єктивність аналізу, виникає при хімічному відокремленні елемента, що визначається з матеріалу проби. Процес екстрагування елемента, що досліджується, повинен проводитися у відповідності до правил аналітичної технології. Сприятливим моментом виділення досліджуваного металу є те, що дана процедура не вимагає його кількісного виділення.

Практично досягнути «радіохімічної чистоти» радіонукліду не важко, оскільки екстракцію металу можна декілька разів повторити, будь-яке забруднення проби встановлюється шляхом вимірювання періодів напіврозпадів та енергії випромінювання.

12. При використанні нейтронного активування елементів проби певні обмеження зумовлені ядерним реактором. У першу чергу потрібно врахувати, що ядерне обмеження полягає в тому, що при

опроміненні проби не повинно бути поглинання нейтронів, оскільки такий ефект суттєво впливає на характеристики нейтронного потоку в зоні розміщення проби, в крайньому випадку такий ефект привів би до «самоекранування». В основі явища «самоекранування» має місце ситуація, при якій в пробі певної товщини нейтронний ефект в центрі різко знижується в порівнянні з периферійними частинами проби через поглинання нейтронів пробою. Якщо в стандарті таке поглинання менше чи зовсім відсутнє, то зрозуміло, що результат такого аналізу буде помилковим. Якщо таке обмеження ще можна зменшити чи усунути зовсім, шляхом експериментально підібраного хімічного складу матеріалу пробірок чи контейнерів, то наступне обмеження суттєво погіршує якість дослідження.

Мова йде про те, що одночасно з основною гама-реакцією в реакторі при бомбардуванні проби повільними нейтронами, виникає ряд додаткових реакцій. Дані реакції виникають як під впливом повільних, так і швидких нейтронів і гама-променів. Негативний вплив цих реакцій полягає в тому, що радіоізоотоп, який використовується в якості міри маси даного елемента, фактично може утворюватися з інших елементів.

Висновки

В процесі адаптації ядерного реактора до визначення металів в стандартних пробах та воді проведена система дослідів, в яких досліджені матеріали для створення контейнерів (кварц, тефлон, поліетилен тощо), вивчені основні за

функцією на живі організми метали, апробовані різні концентрації металів, а також експериментальні канали, час опромінення, час витримки кожного із радіоізоотопів.

На основі проведених досліджень вдалося встановити, що кожному із апробованих матеріалів, які передбачались для виготовлення контейнерів, міститься достатня кількість різних хімічних домішок. Маніпулюючи часом опромінення, експозицією проби після опромінення вдалося чітко ідентифікувати досліджувані елементи. Перспективно сприятливим є встановлення прямолінійної залежності між концентрацією та активністю радіонукліда. Дослідження сухого залишку та золи водопровідної води показали перспективність використання нейтронно-активаційного аналізу для вивчення вмісту металів у воді різного господарського призначення.

У результаті проведеної роботи вдалося сформулювати проблеми, які в даний час вимагають детального технологічного дослідження. Зокрема, однією із найважливіших проблем залишається проблема хімічної чистоти матеріалів для контейнерів чи матриці.

Мазепа І.В. - доктор медичних наук, професор кафедри біохімії;

Смірнов С.Б. - кандидат технічних наук, професор кафедри енергозбереження та нетрадиційних джерел енергії;

Андреєва О.В. – науковий працівник лабораторії радіохімії і підготовки проб;

Подтинних В.М. – начальник ядерного реактора ІР-100.

- [1] Р.А. Алиев, И.Э. Власова, Е.И. Гайнуллина, А.Н. Ермаков, Б.С. Ишханов, В.И. Шведунов. Гамма-активационный анализ природных объектов.// Тезы международной конференции "Физико-химические основы новейших технологий XXI века". Тезисы, М. сс. 81 (2005).
- [2] Р.А. Алиев, Ю.А. Сапожников, С.Н. Калмыков. *Гамма-спектрометрический анализ*. Методическое руководство к курсу "Основы радиохимии и радиоэкологии". Химический факультет МГУ, М. сс. 1-31 (2004).
- [3] Р.А. Алиев, Е.И. Гайнуллина, А.Н. Ермаков, Б.С. Ишханов, В.И. Шведунов. Использование разрезного микротрона для инструментального гамма-активационного анализа // *Журн. аналит. химии*, **60** (10) сс. 1069-1074 (2005).
- [4] Р.А. Алиев. Природные радионуклиды в морских исследованиях // *Океанология*, **45** (5) сс. 1-13 (2005).
- [5] С.Н. Калмыков, Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, А.М. Афиногенов. Экстракционно-хроматографическое выделение радионуклидов из природных проб. Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии // *Материалы II Международного симпозиума*. Краснодар сс. 350 (2005).
- [6] Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков, А.П. Лисицын. Радионуклиды в исследовании Белого моря // *Актуальные проблемы океанологии*. Наука, М. сс. 608-618 (2003).
- [7] М.Е. Силаев. Методологические особенности использования импульсных самогасящихся реакторов для проведения нейтронно-активационного анализа благородных металлов и делящихся изотопов. Автореф. дисс. ...к.т.н. 32 с. (2006).
- [8] O.A. Blinova, R.A. Aliev, Yu.A. Sapozhnikov. New Simplified Technique for Determination of Lead-210 in Environmental Samples Using 212Bi as Tracer of Chemical Yield. In: *Recent Advances in Multidisciplinary Applied Physics // Proceedings of the First International Conference 2003*. Mendez Vilas A. (Ed.) Elsevier. APHYS Badajoz, Spain, pp. 849-852 (2005).

I.V. Mazepa¹, S.B. Smirnov², O.V. Andreyeva², V.M. Podtynnyh²

Adaptation of Nuclear Reactor IR-100 for Determination of Heavy Metals Content in Microobjects

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*
²*Sevastopol National University of nuclear energy and industry,
7 Kurchatov Str., Sevastopol, 99015, Ukraine*

The analysis of nuclear reactor IR-100 possibilities for determination of microquantities of heavy metals in standard solutions and water was conducted. IR-100 is adapted for radiochemical determination of metals in samples as results from the investigation of characteristics of experimental tanks IR-100, chemical purity of materials of matrix and containers, time of irradiation and radionuclide's exposition, weight of studied samples, sensitivity and reproducibility of obtained results.