

ЛАЗЕРНЫЙ УЛЬТРАЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

*И. Н. Изосимов**

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, С.-Петербург, Россия

В обзоре рассмотрены результаты применения различных методов ультрачувствительного анализа образцов, содержащих как стабильные, так и радиоактивные изотопы, с использованием лазеров. Рассмотрены методы, позволяющие определять изотопный состав и валентные состояния и типы молекул для разных элементов, включая Pu, U и другие актиниды. Ультрачувствительные методы анализа, основанные на комбинации методов лазерной спектроскопии, ядерной спектроскопии и масс-спектроскопии, имеют широкую область применения как в фундаментальных и прикладных исследованиях, так и в области высоких технологий.

Applications of the laser spectroscopy methods for ultrasensitive trace analysis of the different samples containing both stable and radioactive isotopes were analyzed. Different methods for isotope ratios measurements and for valence states and type of molecules determination are considered. Special attention is given to the trace analysis of Pu, U and other actinides. Ultrasensitive methods of analysis based on combination of laser spectroscopy methods with nuclear-spectroscopy and mass-spectroscopy methods may be applied in many fields including both fundamental and applied research and Hi-Tech.

PACS: 42.62.Fi, 87.52.-g, 89.60.-k

ВВЕДЕНИЕ

До недавнего времени в ультрачувствительном анализе использовались методы масс-спектроскопии (AMS — масс-спектроскопия с применением ускорителя, ICP-MS — масс-спектроскопия с индуктивно связанной плазмой) и низкофоновые методы детектирования продуктов радиоактивного распада (LLC) [1, 2].

Появление лазеров с перестраиваемой длиной волны существенно расширило возможности анализа малых и ультрамалых концентраций веществ в различных образцах. К числу важнейших особенностей методов лазерной спектроскопии относятся их высокая чувствительность и разрешающая способность, а возможность плавной перестройки длины волны лазерного излучения позволяет проводить измерения для широкого круга атомов и молекул,

*E-mail: izig@mail.ru

содержащих как стабильные, так и радиоактивные ядра. Лазеры с перестраиваемой длиной волны работают как в непрерывном, так и в импульсном режиме (длительность импульса порядка нано- и пикосекунд), характеризуются высоким энергетическим разрешением ($\delta E/E \sim 10^{-9}$ в непрерывном, $\delta E/E \sim 10^{-7}$ в наносекундном и $\delta E/E \sim 10^{-4}$ в пикосекундном режиме) и большой мощностью генерируемого излучения (до 1 Вт в непрерывном, до 10^5 Вт/имп. в наносекундном и до 10^7 Вт/имп. в пикосекундном режиме). Диапазон перестройки длин волн лазерного излучения составляет от 200 до 2000 нм. Такие свойства лазерного излучения позволяют работать практически со всеми элементами и соединениями [3–5].

Методы лазерной спектроскопии, применяемые для работы с малым и ультрамалым количеством вещества, различаются по типу исследуемого объекта (нейтральный атом, ион, молекула), по типу среды (газ, жидкость, атомный пучок), типу регистрируемой частицы (ион, фотон, фонон). Эти методы различаются по чувствительности, селективности, скорости анализа, сложности используемой аппаратуры. Кроме того, высокочувствительные методы лазерной спектроскопии можно разделить на две большие группы. Одна группа методов позволяет определять элементный и изотопный состав образцов, но не валентность и тип молекул, вторая — наоборот, позволяет определять с высокой чувствительностью только элементный состав, валентность и тип молекул, но не изотопный состав. Очень важным является выбор метода получения исследуемого объекта (нейтральный атом, ион с фиксированной степенью ионизации, молекула), способа доставки объекта в область взаимодействия с лазерным излучением и удержания объекта в этой области.

В обзоре проанализированы результаты применения методов ультрачувствительного анализа образцов, содержащих как стабильные, так и радиоактивные изотопы, с использованием лазеров, приведено сравнение различных методов анализа и рассмотрены пути развития методов ультрачувствительного анализа, основанных на комбинации лазерной спектроскопии, ядерной спектроскопии и масс-спектроскопии

1. НИЗКОФОНОВЫЕ МЕТОДЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

При радиоактивном распаде испускаемые частицы (α - и β -частицы, фотоны), а при делении — осколки деления регистрируются полупроводниковыми детекторами, сцинтилляционными детекторами, пропорциональными счетчиками и трековыми детекторами. Для ультрачувствительного анализа необходимо подавить фон, вызванный космическим излучением и радиоактивностью конструкционных материалов, а также провести химическую очистку образца от мешающих радиоактивных примесей. Соотношения для пересчета концентраций некоторых актинидов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Соотношения для пересчета в различных единицах измерения содержания Pu, Np, U

Изотоп	Концентрация, М	Удельная активность, Бк/мл
^{239}Pu	10^{-13}	$5,4 \cdot 10^{-5}$
^{237}Np	10^{-13}	$6,2 \cdot 10^{-7}$
^{238}U	10^{-13}	$3 \cdot 10^{-10}$
^{235}U	10^{-13}	$1,9 \cdot 10^{-9}$

Примечание. Pu, Np, U: М = моль/л; 10^{-13} М $\approx 2,4 \cdot 10^{-14}$ г/мл $\approx 6 \cdot 10^7$ атом/мл.

Одна из наиболее часто встречающихся задач ультраследового анализа — это определение содержания Pu и других актинидов в различных образцах. Значения удельной активности за счет глобального выпадения Pu (т. е. за счет проведенных испытаний ядерного оружия в 50–60-е гг.) находятся в пределах, указанных в табл. 2.

Таблица 2. Удельная активность за счет глобального выпадения Pu

Объект	Удельная активность, Бк/г
Легочная ткань	$(1-50) \cdot 10^{-6}$
Лимфоузлы	$(2-360) \cdot 10^{-6}$
Печень	$(0,5-80) \cdot 10^{-6}$
Костная ткань	$(1-40) \cdot 10^{-6}$
Почвы	до 10^{-3}
Морская вода, Бк/л	до $10^{-6} - 10^{-5}$

Анализ треков осколков деления при облучении делящихся изотопов нейтронами позволяет обнаруживать ^{239}Pu на уровне 10^6 атомов в образце [6], однако для такого анализа необходимо быть уверенным, что образец не содержит других делящихся изотопов (например ^{235}U). Таким образом, чувствительность данного метода высокая, а селективность низкая, и необходима предварительная очистка образцов от других делящихся изотопов. Методы очистки позволяют дискриминировать Pu от U на уровне больше 10^8 .

Для детектирования ^{39}Ar , ^{81}Kr и ^{85}Kr используют пропорциональные счетчики. Так, в [7, 8] используется счетчик объемом 1,9 л, и фон составляет примерно один импульс за 10 мин. Однако анализ ^{81}Kr сильно осложнен из-за наличия антропогенного ^{85}Kr , который нельзя отделить химически от ^{81}Kr , а радиометрическое отделение также затруднено. Из-за различия в периодах полураспада при недельном измерении на данной установке число импульсов от ^{85}Kr составляет 10^{-3} , а для ^{81}Kr — 10^{-7} от количества Kr в образце.

Тем не менее в настоящее время данный метод является доминирующим для определения ^{39}Ar и ^{85}Kr .

Одним из наиболее распространенных методов анализа содержания $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{241}Am в пробах окружающей среды от глобального уровня в настоящее время является альфа-спектроскопия в сочетании с радиохимической сепарацией [9]. Такая методика требует длительного времени для пробоподготовки и измерения. Отношения $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ и $^{238}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ не могут быть одновременно определены, поскольку соответствующие пики в стандартных альфа-спектрометрах не разделяются. Изотоп

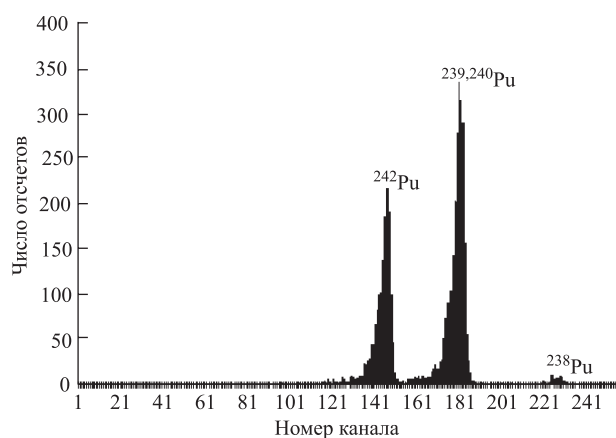


Рис. 1. Альфа-спектр образца, содержащего изотопы Pu. В качестве метки использовался ^{242}Pu

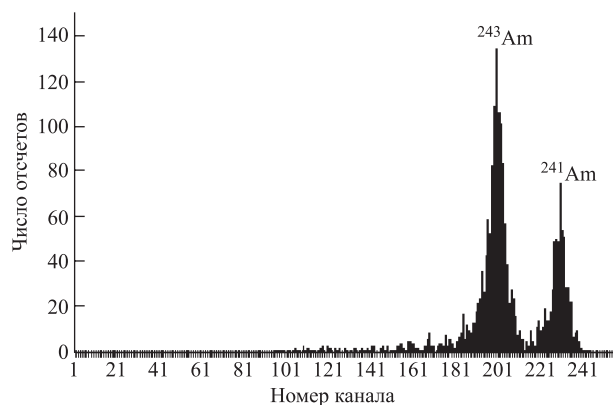


Рис. 2. Альфа-спектр образца, содержащего изотопы Am

^{241}Pu является β -излучателем и не определяется данным методом. Анализ образца, содержащего 10^8 ядер ^{239}Pu , требует не менее суток измерений.

Примеры альфа-спектров образцов, содержащих изотопы Pu и Am, приведены на рис. 1 и 2. Процедура пробоподготовки и измерений описана в [9].

Использование альфа-спектроскопии для анализа долгоживущих изотопов, например ^{244}Pu , а также долгоживущих изотопов ряда других элементов на уровне следовых количеств атомов и ядер не представляется возможным. Поэтому весьма перспективными для анализа как долгоживущих, так и стабильных изотопов являются методы, не связанные с детектированием продуктов радиоактивного распада.

2. АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

При высокой температуре в источнике возбуждения (пламя, электрическая дуга, индуктивно связанная плазма) попавшие в газовую фазу молекулы диссоциируют на атомы, которые при столкновениях с электронами переходят в возбужденное состояние. В возбужденном состоянии атомы могут находиться недолго, и по истечении времени (порядка 10^{-7} – 10^{-9} с) они самопроизвольно возвращаются в основное или возбужденное состояние с меньшей энергией с излучением фотона. Длины волн и интенсивности спектральных линий дают информацию об элементном и изотопном составе образца.

Наиболее серьезные достижения в эмиссионном спектральном анализе связаны с появлением индуктивно связанной плазмы.

Безэлектродный высокочастотный индуктивный разряд в аргоне, называемый сейчас индуктивно связанной плазмой (ICP), используется как источник возбуждения спектров для атомно-эмиссионной спектроскопии (AES) (сейчас AES часто называют оптической эмиссионной спектроскопией — OES). Плазма образуется в результате индукционного нагрева газа (чаще всего аргона), протекающего через систему концентрических кварцевых трубок. Трубки размещены внутри рабочей катушки ВЧ-генератора, представляющей собой медную спираль (индуктор), обвивающую верхнюю часть трубок. Переменный ток, пропускаемый через спираль, создает магнитное поле вокруг катушки и в потоке газа, проходящем по кварцевым трубкам. Для возбуждения разряда в горелке, находящейся в высокочастотном магнитном поле, необходима предварительная ионизация газа. Напряжение на индукторе значительно меньше напряжения пробоя рабочего газа, следовательно, аргон находится в непроводящем состоянии. Поэтому сначала с помощью вспомогательной схемы создают высокочастотную искру (искра Теслы), под действием которой происходит ионизация плазмообразующего газа.

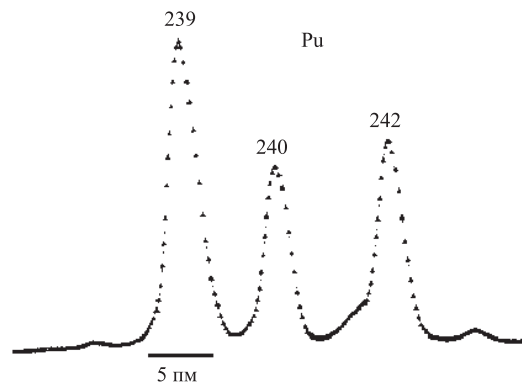


Рис. 3. ICP-AES-спектр Pu, длина волны 390,721 нм [10]

Метод ICP-AES позволяет определять изотопный состав Pu [10] и имеет предел детектирования (LOD) по Pu около 10 нг/мл. Спектральное разрешение метода составляет $\delta E/E \sim 10^{-4} - 10^{-5}$. ICP-AES-спектр образца, содержащего различные изотопы Pu [10], приведен на рис. 3. Характерной особенностью ICP-AES является хорошая стабильность, простота ввода пробы, большая интенсивность как дуговых, так и искровых линий практически всех элементов.

3. МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Высокая эффективность ионизации и относительная простота фонового ионного спектра, несомненно, послужили причиной применения ICP в качестве источника ионов в масс-спектропии. Сопряжение источника ионов на основе ICP и масс-анализатора позволили создать масс-спектрометрическую методику (ICP-MS), обеспечивающую элементный и изотопный анализ растворов с пределом обнаружения $10^5 - 10^7$ атомов в образце для многих элементов.

Селективность по изотопам ICP-MS достигает 10^{-9} . Наиболее трудными для определения с помощью ICP-MS являются ^{238}U и ^{239}Pu . Для ^{238}U трудности связаны с довольно большой концентрацией природного урана в используемых химических реагентах. Сверхчистые по природному урану химические реагенты содержат 5–50 фг U. Природный уран также создает проблемы для детектирования ^{239}Pu , поскольку в ICP-источнике образуются ионы $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$ ($^{238}\text{U}^1\text{H}^+ / ^{238}\text{U}^+ \approx 10^{-4}$), дающие пик в области массы 239. Приборный предел детектирования ^{239}Pu для ICP-MS составляет $3 \cdot 10^6$ атомов ^{239}Pu в образце, присутствие ионов $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$ увеличивает этот предел до $6 \cdot 10^6$.

Таблица 3. Характеристики различных модификаций метода ICP-MS при анализе образцов на содержание долгоживущих радионуклидов [11]

Объект	Метод	Детектируемые изотопы	Предел детектирования
UO ₂ , топливо	ICP-QMS, Elan 5000, ионная хроматография, изотопное разбавление	²³⁸ U, ²³⁷ Np, ²³⁹ Pu	0,06 мкг·л ⁻¹ (Np)
Осадочные породы, рыба	DF-ICP-MS	²²⁶ Ra, ²³⁰ Th, ²³⁵ U, ²³⁷ Np, ²³⁹ Pu, ²⁴¹ Am	40 пг·л ⁻¹ (²³⁵ U) 1,2 пг·л ⁻¹ (²³⁹ Pu) ²⁴¹ Am
Облученная нейтронами (реакция скальвания) Та-мишень	DF-ICP-MS, капиллярный электрофорез	Продукты реакции скальвания, все лантаниды	0,72–3,9 мкг·л ⁻¹ (образец 35 нл)
Радиоактивные отходы	DF-ICP-MS	²²⁶ Ra, ²³⁰ Th, ²³³ U, ²³⁷ Np, ²³⁹ Pu, ²⁴¹ Am	0,05 пг·л ⁻¹ (²⁴¹ Am) 0,04 пг·л ⁻¹ (²³⁹ Pu)
Пробы грунта (Косово)	DF-ICP-MS	²³⁶ U, ²³⁴ U, ²³⁵ U, ²³⁹ Pu, ²⁴⁰ Pu	1,3 · 10 ⁻¹³ г·г ⁻¹ (²⁴⁰ Pu)

В табл. 3 представлены характеристики различных модификаций метода ICP-MS при анализе образцов на содержание долгоживущих радионуклидов [11].

Метод ICP-MS имеет широкие перспективы для дальнейшего совершенствования. Один из путей совершенствования ICP-MS основан на сочетании методов резонансной лазерной ионизации с ICP-MS. Для определения валентных состояний элементов и изотопов перспективной является комбинация капиллярного электрофореза с ICP-MS (CE-ICP-MS).

4. МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ УСКОРИТЕЛЯ (AMS)

Изобарные примеси могут быть существенно подавлены, если использовать масс-спектроскопические методики при высоких (порядка МэВ) энергиях ионов. В AMS примеси подавлены, во-первых, за счет использования отрицательно заряженных ионов, поскольку ряд отрицательно заряженных ионов нестабилен, во-вторых, вследствие разрушения молекулярных изобар при пропускании ускоренных ионов через тонкие фольги и, в-третьих, при

высоких энергиях ионов можно применить технику детектирования потерь энергии ($\Delta E/E$), что позволяет идентифицировать атомное ядро и уменьшить фон от изобар. Данные преимущества AMS позволяют детектировать 10^6 атомов (в том числе и Pu) в образце при селективности по изотопам 10^{-11} – 10^{-15} . В течение дня можно провести анализ от 50 до 100 образцов со статистической точностью 10 % при предельной чувствительности [1].

5. РЕГИСТРАЦИЯ РЕЗОНАНСНОЙ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ, ВОЗБУЖДАЕМОЙ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В простейшем варианте перестраиваемое по длине волны лазерное излучение перпендикулярно пересекает атомный пучок исследуемого образца. Резонансная флюоресценция регистрируется с помощью фотоумножителя, работающего в режиме счета фотонов. Чувствительность метода не превышает 10^{10} – 10^{11} атомов в образце. Селективность детектирования по изотопам составляет $\sim 10^8$ при изотопическом сдвиге 5 ГГц и ширине линии 50 МГц. Теоретически селективность детектирования по элементам достигает 10^{17} при разности частот линий в спектре флюоресценции 10^{15} Гц.

Для простейшей геометрии регистрации и возбуждения резонансной флюоресценции, когда лазерный луч перпендикулярно пересекает атомный пучок, можно получить чувствительность до 10^{11} атомов в образце [4, 12, 13]. Пример спектра резонансной флюоресценции образца, содержащего изотопы ^{241}Am и ^{243}Am , приведен на рис. 4.

Селективность квадратично зависит от отношения величины разности частот линий в спектре к ширине линии. Селективность можно увеличить с помощью регистрации множественности фотонов, а чувствительность увеличивается при переходе к коллинеарной геометрии или использованию ионных и атомных ловушек.

Селективность метода S определяется как [5, 14]:

$$S = s_1 s_2 s_3 \dots s_n, \tag{1}$$

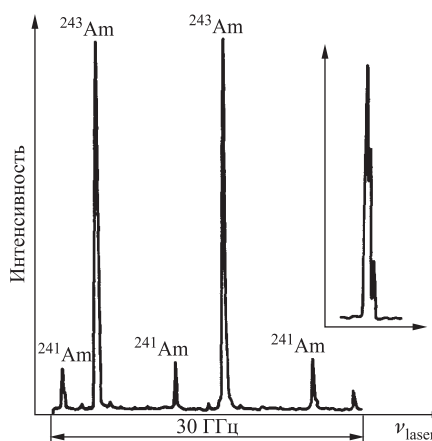


Рис. 4. Спектр резонансной флюоресценции образца, содержащего изотопы ^{241}Am и ^{243}Am . Возбуждение проводилось на длине волны 605,4 нм [4]

где s_n — селективность на n -й ступени возбуждения или регистрации. В случае регистрации множественности фотонов n — множественность фотонов.

Для одной ступени в случае наличия двух изотопов (рис. 5) селективность по изотопам

$$S_1 \approx \sqrt{\pi \ln 2} \cdot 4(\nu_1 - \nu_2)^2 / (\Delta\nu_G \Delta\nu_L), \quad (2)$$

где $(\nu_1 - \nu_2)$ — изотопический сдвиг; $\Delta\nu_G$, $\Delta\nu_L$ — ширины гауссиана (доплеровское уширение) и лоренциана (естественная ширина линии), описывающих форму линии в спектре. Величина S_1 может колебаться от 10^3 до 10^8 [5, 14].

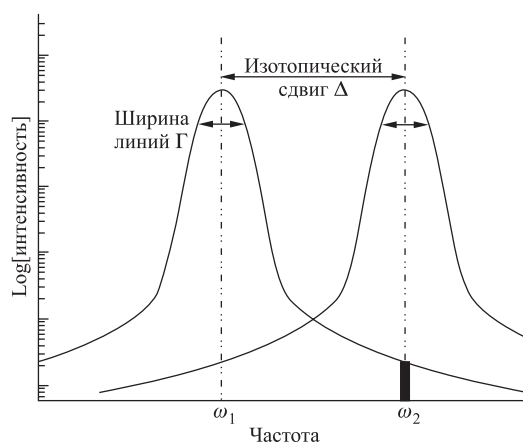


Рис. 5. Зависимость селективности по изотопам от ширины линий и изотопического сдвига [5]

В коллинеарной геометрии [15] лазерное излучение направляется параллельно ускоренному пучку ионов или атомов. Использование ускоренных (50–100 кэВ) пучков позволяет уменьшить доплеровское уширение линии. Ускоренные атомные пучки получают из ускоренных ионных пучков в результате зарядово-обменных процессов в специальных зарядово-обменных ячейках. В коллинеарной геометрии значительно расширяется область взаимодействия лазерного излучения с детектируемыми атомами (рис. 6), что позволяет увеличить чувствительность с помощью соответствующих систем светосбора. Для достижения высокого разрешения и селективности требуется высокая стабильность энергии ускоренного пучка. Так, при точности определения положения линии 1 МГц и при энергии пучка 60 кэВ требуется стабильность по энергии пучка 1 эВ. Чувствительность метода достигает 10^3 атом/с при времени измерения 10 мин. Для коллинеарной геометрии ионных пучков можно получить увеличение чувствительности до 100 атом/с. Для этого применяется

техника детектирования ионов в совпадении с резонансной флуоресценцией ионов в коллинеарной геометрии (рис. 7) и масс-сепарацией по времени пролета [16, 17].

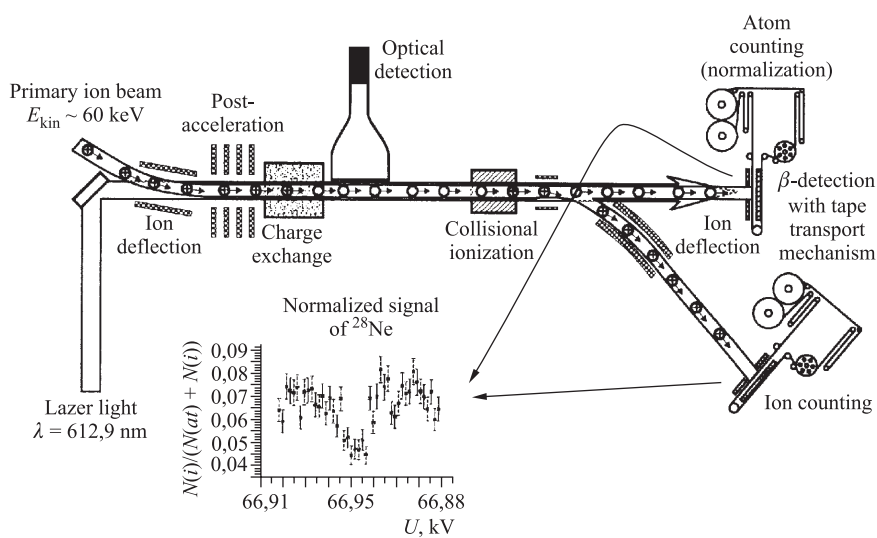


Рис. 6. Схема установки для коллинеарной лазерной спектроскопии [15]

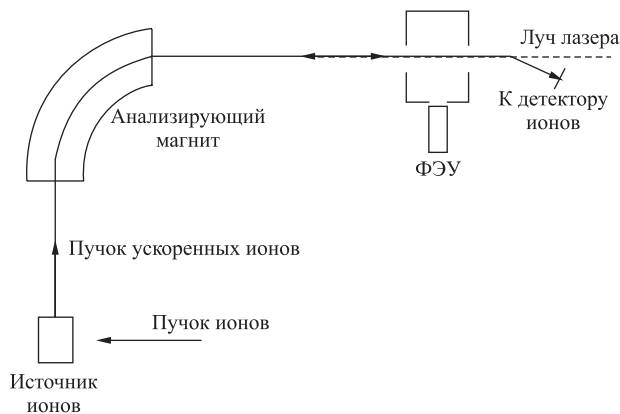


Рис. 7. Схема экспериментальной установки регистрации флуоресценции ионов в коллинеарной геометрии и при совпадениях с детектируемыми ионами [16]

Для короткоживущих ядер коллинеарная методика позволяет использовать методы поляризации ядер при оптической накачке и детектировать анизотропию продуктов радиоактивного распада [15, 18]. В этом случае можно исследовать свойства атомных ядер при потоке до 40 атом/с (^{28}Ne) в атомных пучках (рис. 6) [15].

Селективность резонансной флуоресцентной спектроскопии можно существенно повысить при детектировании множественности фотонов в течение короткого (мкс) временного промежутка, а также улучшить селективность различных методик (например масс-спектроскопических), используя комбинацию данных методик с детектированием множественности фотонов. Методики, использующие детектирование множественности фотонов, в настоящее время находятся в стадии развития. Для отдельных изотопов (^{90}Sr) достигнута чувствительность $3 \cdot 10^6$ атомов в образце при селективности по изотопам не хуже 10^{10} .

Для детектирования сверхмалых концентраций различных изотопов с высокой селективностью широкое применение в последние годы находят ионные и атомные ловушки. Единичный ион или атом, удерживаемый внутри ловушки, может быть зарегистрирован по многократному излучению фотонов при резонансном возбуждении соответствующих переходов в электронной оболочке. Для детектирования ионов используют ловушки Паули и Пеннинга, а для детектирования атомов — газовые ячейки и магнитооптические ловушки.

Радиочастотные квадрупольные (RFQ) ловушки (ловушки Паули) используются для предварительного охлаждения и банчировки ионных пучков [16, 17], а также для прецизионных измерений сверхтонкого расщепления в спектрах ионов [19]. Время удержания ионов в таких ловушках может составлять несколько часов. Буферный газ (He , H_2 , N_2 , 10^{-4} – 10^{-6} мбар) служит для охлаждения ионов и для того, чтобы компенсировать прирост энергии за счет движения в электрическом поле. Квадрупольный, зависящий от времени потенциал внутри ловушки создается за счет специальной формы электродов. При минимуме потенциальной энергии 10 эВ можно накопить до 10^6 ион/см³. Размер облака ионов имеет форму гауссиана с шириной около 1/10 от диаметра ловушки. Время удержания ионов в ловушке ограничивается химическими реакциями с остаточными газами. Методы лазерной спектроскопии могут применяться, когда в ловушке накоплено 10–100 ионов. При использовании ловушек необходимо учитывать, что эффективность загрузки ионов в ловушку низкая и составляет от 0,2 до 10^{-6} %. Для разрядки метастабильных состояний необходимо использовать буферный газ, доплеровское уширение линий в ловушке может быть значительным.

В ловушке Пеннинга для удержания ионов используют сильное магнитное поле (5–7 Тл) и слабое электрическое квадрупольное поле. Ловушки Пеннинга используют в комбинации с RFQ-ловушками, при этом RFQ-ловушка

служит для охлаждения и банчировки пучков ионов [20, 21]. В ловушке Пеннинга также используется буферный газ (He, 10^{-3} мбар). При выводе ионов из ловушки можно достичь очень высокой селективности по массам (до 10^9), что позволяет использовать ловушки Пеннинга для получения моноизотопных пучков и измерения масс, причем измерения можно проводить для короткоживущих ядер ($T_{1/2} > 100$ мс).

Время взаимодействия атомов с лазерным излучением может быть увеличено, если атом движется в инертном газе [22]. Газовая ячейка заполняется Ar (10 Торр) с 10 %-й добавкой метана. Газ охлаждается жидким азотом. Регистрируется резонансная флюоресценция атомов, возбуждаемых лазерным излучением. Для измерения достаточно иметь поток 900 атом/с.

При анализе следовых количеств атомов с использованием ловушек (АТТА) атомы заданного изотопа удерживаются в лазерной ловушке и регистрируется флюоресценция атомов. Данная методика базируется на лазерном охлаждении атомов и их удержании в магнитооптической ловушке (МОТ) [5]. Для удержания в МОТ необходимо охладить атомы до температуры в несколько градусов Кельвина. Для этого используется лазерное охлаждение (метод зеemanовского замедления) атомов в пучке. Атом заданного изотопа может удержаться в МОТ в течение 100 мс и излучить больше 10^6 фотонов, из которых не менее 10^4 фотонов регистрируются. Данное обстоятельство позволяет эффективно использовать высокоселективные методы детектирования множественности фотонов. Область удержания атомов в ловушке составляет ~ 1 мм, что позволяет эффективно применять оптические системы для подавления фона от рассеянных на стенках и входных окошках фотонов. МОТ-системы позволяют детектировать единичные атомы в ловушке. Эффективность захвата атомов составляет $10^{-6} - 10^{-7}$.

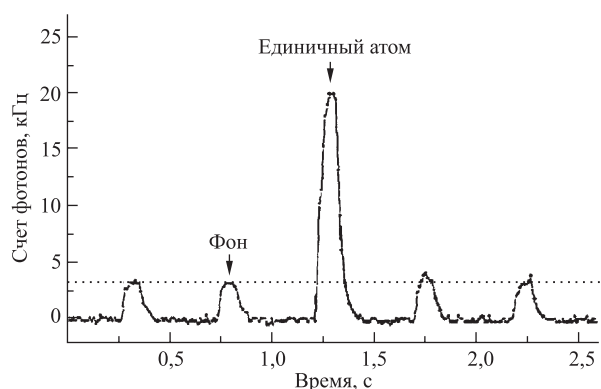


Рис. 8. Скорость счета резонансных фотонов от одного атома $^{81}\text{Kг}$ в МОТ [5]

Ширина линии лазерного излучения должна быть порядка естественной ширины линии атомного перехода, т. е. 1–100 МГц для $E1$ -переходов, а мощность каждого лазера должна обеспечивать насыщение перехода, т. е. составлять не менее 10–100 мВт/см². Магнитооптические ловушки, в частности, применяются для детектирования $^{81}\text{Kг}$ – $^{85}\text{Kг}$ в объектах окружающей среды [23]. При этом скорость захвата составляет около 10^{-3} с^{-1} для $^{81}\text{Kг}$, 10^8 с^{-1} для $^{83}\text{Kг}$ и 10^{-2} с^{-1} для $^{85}\text{Kг}$. На рис. 8 показана [5] скорость счета резонансно-рассеянных фотонов от одного атома $^{81}\text{Kг}$, захваченного MOT.

Время удержания атома $^{81}\text{Kг}$ в MOT составляет 1,8 с, вакуум в ловушке $2 \cdot 10^{-8}$ мбар. Атомы $^{81}\text{Kг}$ возбуждались из метастабильного состояния $5s[3/2]_2$ лазерным излучением с длиной волны 811 нм [5].

6. РЕЗОНАНСНАЯ ИОНИЗАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

В методе резонансной ионизационной спектроскопии (RIS) атомы ионизируются после двух- или трехступенчатого резонансного возбуждения. Возбуждение осуществляется с помощью лазеров с перестраиваемой длиной волны. Селективность метода определяется как произведение селективностей на каждой ступени возбуждения. Образовавшиеся ионы детектируются с помощью высокоэффективных детекторов ионов. Метод, сочетающий резонансную ионизационную спектроскопию с масс-спектроскопией (RIMS), позволяет проводить ультрачувствительный анализ изотопного состава образцов за сравнительно короткое время измерения. Методики RIS и RIMS детально описаны в литературе [24, 25]. RIMS сравнима по характеристикам с AMS, однако установки для RIMS компактнее, дешевле и быстрее вводятся в эксплуатацию. RIS-технология может сочетаться со многими другими методами, например с ICP-MS.

В методе резонансной ионизационной масс-спектроскопии высокая селективность оптического возбуждения и масс-спектроскопии сочетается с высокой эффективностью детектирования ионов. После соответствующей химической обработки образец помещают в источник атомного пучка или используют лазерное испарение, которое позволяет измерять изотопное распределение по поверхности образцов (например, пылинок) с разрешением до 20 мкм. Основная задача приготовления образца — это получить максимальный выход нейтральных атомов детектируемого элемента в атомном пучке для последующего анализа с помощью RIMS-методики. Резонансное многоступенчатое возбуждение атомов заданного изотопа производится с помощью лазеров с перестраиваемой длиной волны. Затем атомы ионизируются из высоковозбужденных состояний, а образовавшиеся ионы анализируются с помощью масс-спектрометра. Как правило, это времяпролетный (TOF) масс-спектрометр с $m/\Delta m \approx 600$. В ряде случаев используют масс-спектрометры

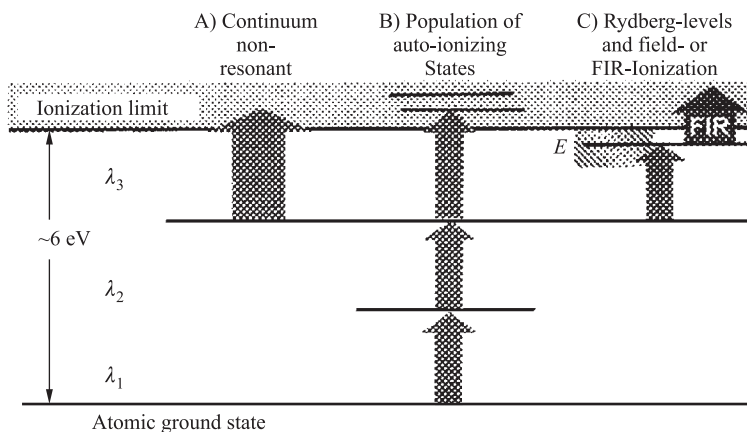


Рис. 9. Схемы оптического возбуждения и ионизации [5]: для резонансного возбуждения (λ_1 и λ_2) сечение составляет $\sigma \approx 10^{-10} \text{ см}^2$, для нерезонансной ионизации (λ_3 , A) $\sigma \approx 10^{-17} \text{ см}^2$, для перехода в автоионизационные состояния (λ_3 , B), для перехода в ридберговские состояния (λ_3 , C) $\sigma \approx 10^{-12} \text{ см}^2$

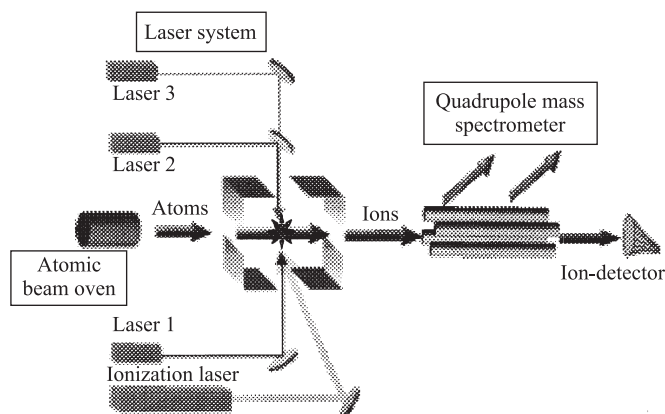


Рис. 10. Схема установки для RIMS [26]

с $m/\Delta m \approx 2000$. Чувствительность метода для ^{239}Pu составляет $\sim 10^6$ атомов в образце, селективность по изотопам не хуже 10^8 , время измерения не превышает 1 ч при статистической точности 10%. Схемы оптического возбуждения и ионизации [5] и типичной экспериментальной установки [26] показаны на рис. 9 и 10.

Эффективность RIMS-методики составляет $\varepsilon \approx 10^{-4} - 10^{-5}$. Вклад различных составляющих RIMS в полную эффективность представлен в табл. 4.

Таблица 4. Вклад различных процессов в эффективность RIMS

Заселенность основного состояния	$4,5 \cdot 10^{-1}$
Выход нейтральных атомов	$5 \cdot 10^{-1}$
Совмещение лазерных и атомного пучков	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Потери в TOF-масс-спектрометре	$6 \cdot 10^{-1}$
Эффективность детектора ионов	$3 \cdot 10^{-1}$

RIMS-методика применяется и весьма перспективна для анализа изотопов с экстремально малой относительной распространенностью [5]. Для

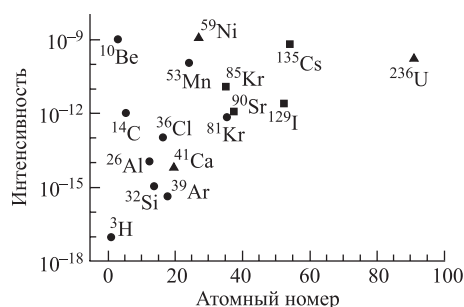


Рис. 11. Радиоактивные изотопы с относительной распространенностью в земной коре и атмосфере, не превышающей 10^{-9} [5]

анализа объектов окружающей среды необходима селективность по изотопам $10^{-8} - 10^{-10}$, для экспериментов в области космохимии требуется селективность по изотопам не хуже $10^{-10} - 10^{-11}$, в области биомедицины $10^{-7} - 10^{-11}$.

На рис. 11 показаны долгоживущие радиоактивные изотопы [5] с относительной распространенностью в земной коре и атмосфере, не превышающей 10^{-9} .

Интенсивные исследования проводятся по применению RIMS для определения ^{41}Ca [5, 26–28]. Изотоп ^{41}Ca образуется в защите ядерных объектов (бетон) при захвате нейтронов и является наиболее долгоживущим изотопом в материалах защиты. Определение концентрации и распределения ^{41}Ca в защите реакторов и метеоритах позволяет сделать выводы о характере облучения образцов нейтронами. ^{41}Ca образуется в реакциях скальвания при облучении железа протонами. В области космохимии определение концентрации ^{41}Ca в метеоритах, обогащенных железом, позволяет сделать выводы о характере облучения железа протонами космических лучей. В биологии и медицине ^{41}Ca является перспективной меткой для изучения поведения Ca в биологических объектах. При определении возраста объектов ^{41}Ca является перспективным кандидатом для развития технологий, аналогичных технологиям, использую-

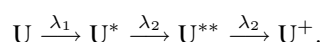
щим ^{14}C . Для этого необходимо развить RIMS-технологии с эффективностью не хуже 10^{-3} при селективности по изотопам Ca не хуже 10^{-15} (естественная распространенность ^{41}Ca составляет $\sim 10^{-14}$). В настоящее время RIMS применяется для анализа содержания ^{41}Ca в материалах защиты реакторов, биологических образцах, в космохимии с относительным изотопным содержанием до $3 \cdot 10^{-10} - 3 \cdot 10^{-11}$, при эффективности до $5 \cdot 10^{-5}$ и статистической точности определения 5 % [5]. Оптимизация параметров экспериментальной установки, включающая уменьшение электрического поля в области ионизации для уменьшения штарковского сдвига, тщательная синхронизация и совмещение излучений возбуждающих и ионизирующих лазеров, надлежащий выбор мощности лазерного излучения позволяют в ряде случаев [26] достичь селективности по изотопам для ^{41}Ca до $5 \cdot 10^{-12}$.

RIMS-технология применяется для определения изотопных отношений и концентраций урана в объектах окружающей среды. Данные технологии применяются для определения ^{235}U и ^{238}U и разрабатываются для определения ^{236}U [28–30]. Изотопические соотношения для оружейного и реакторного урана $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ варьируются в зависимости от обогащения и производителя. Так, обогащение оружейного урана может достигать 90 %, в то время как типичное содержание ^{235}U в реакторном уране 3–4 %. Этот факт может использоваться в качестве «отпечатков пальцев» при контроле над несанкционированной ядерной деятельностью. Детектирование следовых концентраций радионуклидов, в том числе и урана, вблизи хранилищ может свидетельствовать об их миграции, вызванной течью. Изучение же характера миграции в определенных условиях, в свою очередь, может помочь на стадии проектирования новых хранилищ радиоактивных отходов. Определение малых концентраций урана находит место и при переработке отработавшего ядерного топлива. Так, вода из бассейнов, в которых топливо выдерживается для распада короткоживущих изотопов, контролируется на предмет «чистоты». Наличие в ней следов урана — признак нарушения герметичности твэлов. Определение следовых концентраций ^{236}U в пробах окружающей среды позволяет сделать выводы о наличии в ней реакторного топлива. Существует еще множество приложений определения следовых концентраций урана, таких как контроль воды охлаждающих элементов реактора, определение содержимого воздушных фильтров в помещениях ядерной промышленности, контроль чистоты полупроводников и т. д.

При проведении анализа образцов с использованием RIMS-метода необходимо иметь пучки нейтральных атомов. Для их получения используют высокотемпературные тигли, испарение электронным или ионным пучком, а также лазерное испарение [3, 24, 25, 29–32].

Методы RIMS используются как для лазерного разделения изотопов урана [33, 34], так и для определения следовых концентраций и изотопного состава различных образцов [29, 34–38].

При использовании трехступенчатой двухцветной схемы для возбуждения атомов урана используют два перестраиваемых по частоте лазера [29, 34–38], и возбуждение происходит следующим образом:



Для детектирования ионов прикладывают отклоняющий импульс электрического поля [34] напряженностью ~ 250 В/см. В качестве начального состояния используют либо основное состояние атомов урана, либо нижний метастабильный уровень (620 см^{-1}). Характеристики атомных уровней урана и длины волн лазерного излучения для двухцветной трехступенчатой схемы фотоионизации атомов урана, исследованные в [34], приведены в табл. 5. Для испарения урана применялась электронная пушка.

Таблица 5. Характеристики атомных уровней урана [34] и длины волн лазерного излучения для двухцветной трехступенчатой схемы фотоионизации атомов урана

Начальный уровень, см^{-1}	Спин	λ_1 , нм	Первый возбужденный уровень, см^{-1}	Спин	Диапазон энергий второго возбужденного уровня, см^{-1}	Число фотоионизационных пиков
0	6	591,54	16900	7	33970–34920	40
0	6	575,81	17361	6	34431–35382	50
0	6	575,56	17369	5	34493–35390	31
0	6	569,49	17559	5	34629–35580	14
620	5	578,75	17893	4	34963–35913	44
620	5	578,28	17908	5	34978–35928	42
620	5	569,13	18185	4	35255–36205	58
620	5	566,94	18253	6	35323–36273	48
620	5	565,48	18299	4	35369–36319	55
620	5	562,81	18383	4	35453–36403	55
620	5	562,07	18406	5	35476–36426	50
620	5	555,78	18607	4	35677–36627	52

В [29, 35–38] для получения пучков нейтральных атомов урана применялась импульсная лазерная десорбция вещества пробы. Исследовались трехступенчатые двух- и трехцветные схемы фотоионизации урана.

Экспериментальная установка для определения урана RIMS-методом с применением лазерной десорбции [29, 35–38] условно может быть разделена на четыре части: времяпролетный масс-спектрометр высокого разрешения, фотоионизационная лазерная система, система импульсной лазерной десорбции вещества и система управления экспериментом (рис. 12).

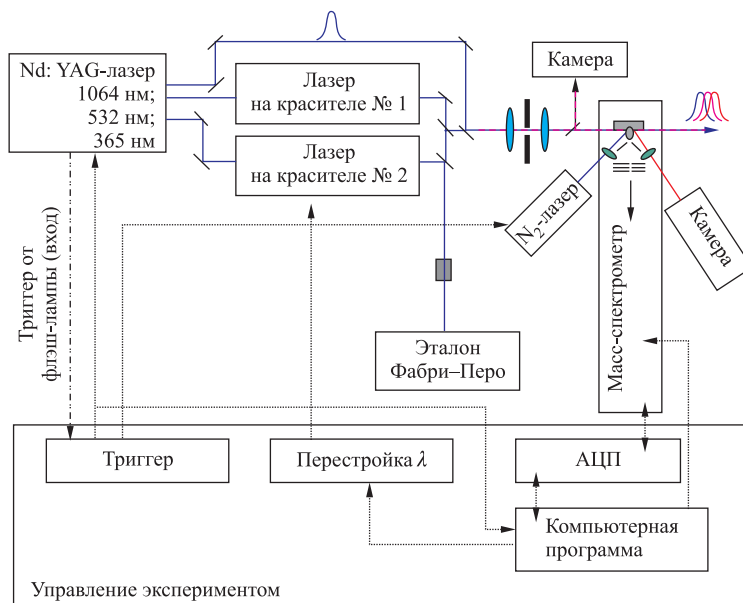


Рис. 12. Схема установки для определения изотопного состава и концентрации следовых количеств урана с использованием RIMS и лазерной десорбции [38]

Для десорбции в [29, 35–38] использовался импульсный азотный лазер (длительность импульса 3 нс, длина волны 337 нм, энергия до 300 мкДж в импульсе). При взаимодействии излучения лазера с веществом пробы формируется облако, состоящее из ионов и нейтральных атомов. Атомы резонансно возбуждаются и ионизируются лазерной фотоионизационной системой. Образовавшиеся вследствие десорбции и фотоионизации ионы детектируются по времени пролета детектором на микроканальных пластинах. Имеется также возможность автоматически перемещать пробу в горизонтальном и вертикальном направлениях и периодически менять место десорбции с минимальным шагом ~ 22 мкм. Энергия азотного (десорбирующего) лазера и интенсивность десорбции может непрерывно варьироваться с помощью поглотителя. Фоновые ионы, образующиеся при десорбции, эффективно подавляются с помощью импульса электрического поля.

На рис. 13 приведены примеры двухцветных, а на рис. 14 — трехцветных фотоионизационных схем урана [29, 35–38].

Наиболее эффективными для определения изотопного состава и содержания урана в пробах при использовании метода RIMS в сочетании с лазерной десорбцией пробы оказались фотоионизационные схемы, представленные на рис. 15.

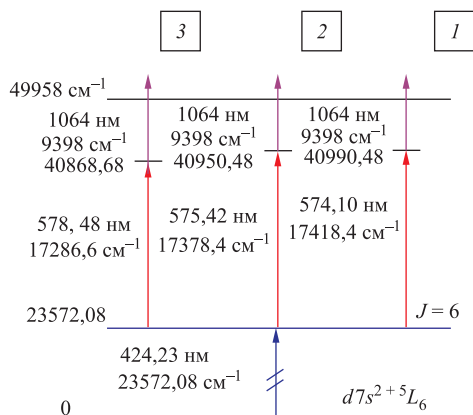


Рис. 15. Наиболее эффективные фотоионизационные схемы для анализа следовых количеств урана [29, 35–38]

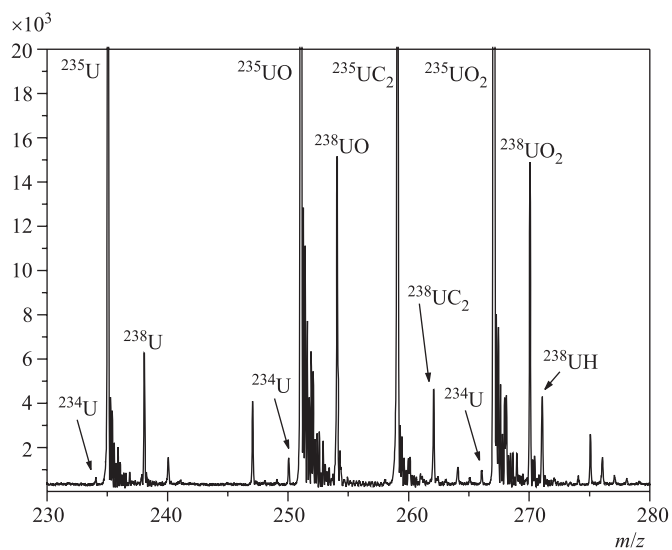


Рис. 16. Времяпролетный спектр обогащенного урана. Содержание урана в пробе: $5 \cdot 10^9$ атомов (~ 2 пг) [29, 35–38]

($\sim 0,5$ мм) углубления в графите, после чего высушиваются в течение 10 мин на воздухе. Использование углублений повышает чувствительность метода, т.к. после высыхания пробы в зоне десорбции оказывается большее коли-

чество атомов. Урановые гранулы наносятся на подложку в виде суспензий, предварительно приготовленных на основе изопропанола с применением ультразвуковой ванны, и так же, как и жидкие пробы, сушатся на воздухе. Изотопические отношения урана могут быть определены методом RIMS с лазерной десорбцией в пробах с содержанием урана от ~ 80 фг. При содержании урана в пробе на уровне 1–80 фг возможен качественный анализ, т. е. детектируется присутствие урана без определения изотопических отношений [29, 35–38].

Методики, основанные на RIMS, интенсивно развиваются и применяются для определения содержания изотопов плутония в различных образцах [39–44]. Основные преимущества RIMS по сравнению с α -спектроскопией — это более короткое время измерений, более высокая чувствительность и высокая селективность по элементам и изотопам. При измерении образца [41], содержащего 10^9 атомов ^{239}Pu , методами α -спектроскопии было получено 20 отсчетов за 23,5 ч, тогда как RIMS-методика позволила получить 14700 отсчетов за 1,5 ч (рис. 17). Пик α -частиц слегка смещен из-за тонкого Ti-покрытия образца [41].

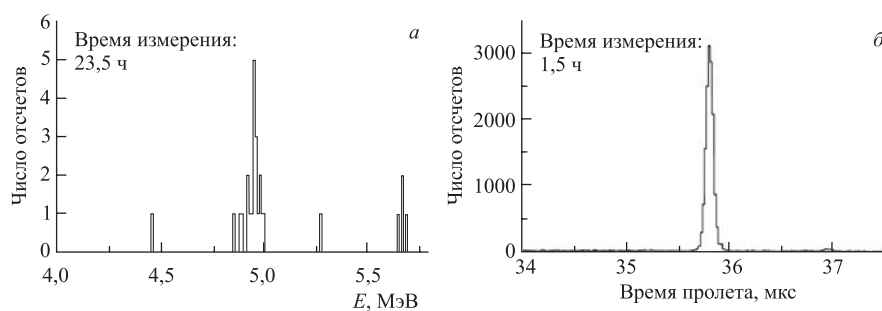


Рис. 17. Альфа-спектр (а) образца, содержащего 10^9 ядер ^{239}Pu (время экспозиции 23,5 ч), и RIMS-спектр (б) того же образца (время экспозиции 1,5 ч) [41]

Для α -спектроскопии предел детектирования составляет $\geq 4 \cdot 10^8$ ядер ^{239}Pu в образце [41]. Для RIMS, при уровне значимости (CL) 99,7 % (3σ), предел детектирования плутония составляет $2 \cdot 10^6$ атомов ^{239}Pu в образце, а для жидкости по концентрации $4 \cdot 10^5$ атомов ^{239}Pu на литр, причем для анализа нужно около 10 литров жидкости, т. е. $4 \cdot 10^6$ атомов ^{239}Pu в пробе [41–45].

Процедура пробоподготовки описана в [41, 45]. С помощью RIMS-технологии анализировались различные образцы [41–45]. На рис. 18 [41] приведены RIMS-спектры изотопного состава Pu в пробах из зоны Чернобыльской аварии (рис. 18, а), пород из зоны атолла Муруроа (рис. 18, б), мочи добровольцев по исследованию метаболизма ^{244}Pu в организме человека (рис. 18, в).

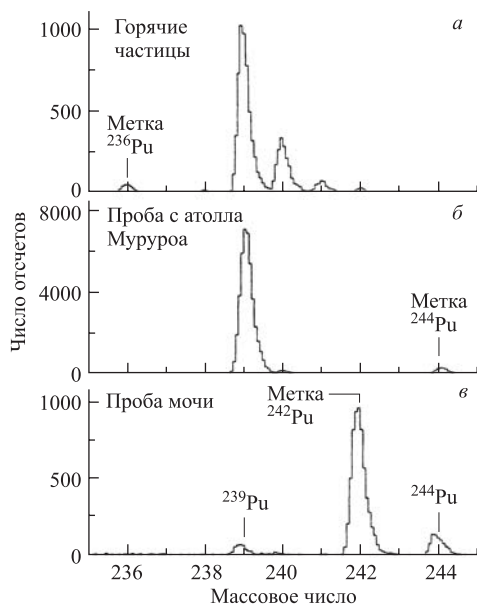


Рис. 18. RIMS-спектры изотопного состава Pu в пробах из зоны Чернобыльской аварии (а), пород из зоны атолла Муруроа (б), мочи добровольцев по исследованию метаболизма ^{244}Pu в организме человека (в) [41]

Изотопный состав Pu для «горячих частиц» Чернобыльской зоны (рис. 18, а) был следующим: 0,25(2) % ^{238}Pu ; 66,9(4) % ^{239}Pu ; 25,3(2) % ^{240}Pu ; 5,9(1) % ^{241}Pu ; 1,6(1) % ^{242}Pu . Данный изотопный состав хорошо согласуется с расчетным составом Pu для Чернобыльского реактора: 0,22 % ^{238}Pu ; 64,6 % ^{239}Pu ; 27,6 % ^{240}Pu ; 5,5 % ^{241}Pu ; 2,2 % ^{242}Pu [41, 46].

На рис. 18, б приведен изотопный состав Pu (97 % ^{239}Pu ; 3 % ^{240}Pu) в пробе (1 г), отобранной на атолле Муруроа (стандарт IAEA-368). Содержание Pu ($^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$) составило 31 мБк/г [41].

Изотопный состав Pu в моче добровольцев по исследованию метаболизма ^{244}Pu в организме человека показан на рис. 18, в. В организм было введено $1,9 \cdot 10^{12}$ атомов ^{244}Pu . После ≈ 1110 дней был произведен анализ общего количества мочи, собранной за пять дней, в которой обнаружили $4,2 \cdot 10^8$ атомов ^{244}Pu . Показано, что из организма с мочой ежедневно выводилось $8,4 \cdot 10^7$ атомов ^{244}Pu [41].

Определение концентраций и изотопного состава Pu в морской воде с использованием RIMS проведено в [42, 45]. В Северном море концентрация Pu находилась на глобальном уровне. Содержание ^{239}Pu составило от $2,2 \cdot 10^6$ до $1,6 \cdot 10^7$ атом/л, а содержание ^{240}Pu определялось на пределе чувствительности метода и составило $4 \cdot 10^5$ атом/л. Содержание Pu в Ирландском море пре-

вышло глобальный уровень и составило около 10^{10} атом/л. Изотопный состав Pu [42, 45] (рис. 19): 3,4(28) % ^{238}Pu ; 69,1(90) % ^{239}Pu ; 11,7(41) % ^{240}Pu ; 3,4(28) % ^{241}Pu ; 12,4(55) % ^{242}Pu , что соответствует изотопному составу Pu на перерабатывающем комплексе в Саллафилде (Англия).

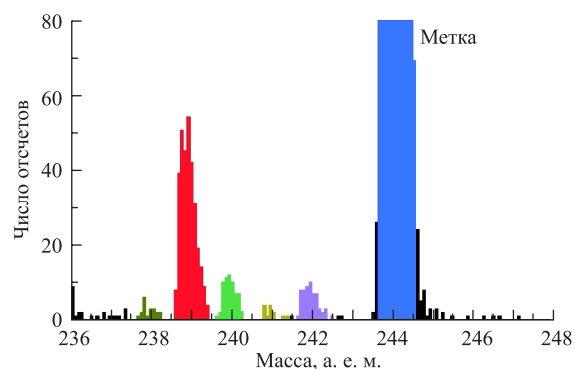


Рис. 19. Изотопный состав Pu в Ирландском море [45]

Определение концентрации и изотопного состава Pu в пробах пыли в жилых районах, прилегающих к ядерным объектам Германии, было сделано в [42, 45]. Концентрация ^{239}Pu в пробах составила от $1,2 \cdot 10^8$ до $1,7 \cdot 10^9$ атом/г, что соответствует глобальному уровню, а изотопное соотношение [42, 45] (рис. 20) $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu} \cong 0,16$, что соответствует изотопному соотношению для глобального уровня (0,18) и устанавливает источник Pu — испытания ядерного оружия в 50–60-е гг. [47].

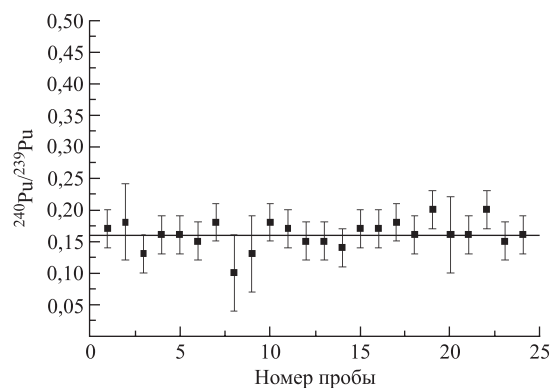


Рис. 20. Изотопное отношение $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ в пробах пыли в жилых районах, прилегающих к ядерным объектам Германии [42] (среднее значение $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu} \cong 0,16$, погрешность 3σ)

Анализ мочи рабочих на некоторых ядерных объектах в Карлсруэ (Германия) показал повышенную концентрацию Pu. Анализ образцов пыли в жилых помещениях рабочих [42, 45] выявил содержание ^{239}Pu от $2,9 \cdot 10^{11}$ до $2,9 \cdot 10^{14}$ атом/г, что на 2–5 порядков выше глобального уровня. Изотопный состав Pu в анализируемых пробах [42, 45]: 1,1(1) % ^{238}Pu ; 61,6(50) % ^{239}Pu ; 27,9(12) % ^{240}Pu ; 4,8(4) % ^{241}Pu ; 4,7(4) % ^{242}Pu типичен для перерабатывающего комплекса в Карлсруэ.

Отличие RIMS-метода от других масс-спектроскопических методик заключается в использовании процесса резонансной лазерной ионизации. Для Pu применяют трехступенчатые схемы, поскольку при двухступенчатых схемах необходимо использовать ультрафиолетовое лазерное излучение, что приводит к нерезонансной ионизации примесных молекул и увеличивает фон. Использование трехступенчатого возбуждения в автоионизационные состояния, или в ридберговские состояния, позволяет увеличить чувствительность примерно на два порядка по сравнению с нерезонансной ионизацией на третьей ступени [24]. В настоящее время для детектирования Pu используют двухцветные (рис. 21, а) и трехцветные (рис. 21, б, в) трехступенчатые схемы

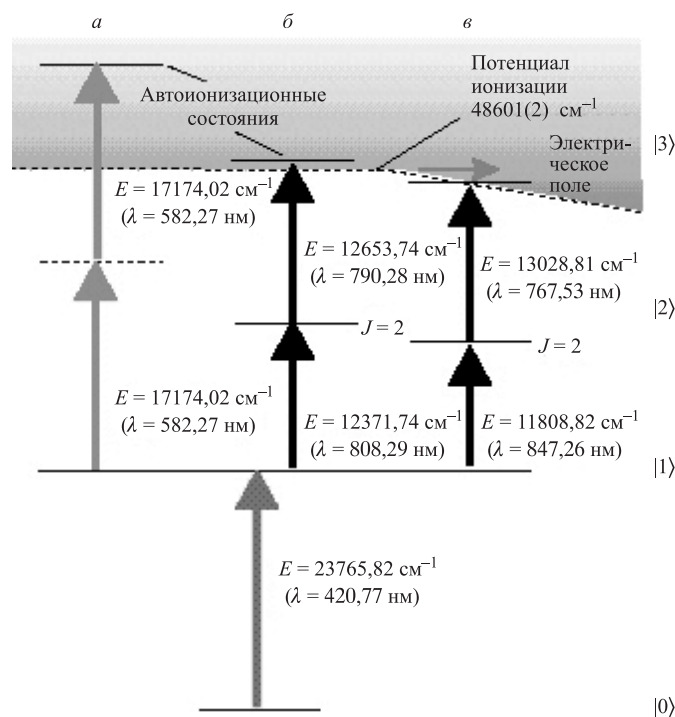


Рис. 21. Различные схемы трехступенчатой резонансной ионизации атомов Pu [48]

[48, 49]. В двухцветной схеме используют два перестраиваемых по частоте лазера, причем переход в автоионизационное состояние происходит за счет двухфотонного процесса.

Эффективность двухфотонного процесса квадратично зависит от мощности лазерного излучения. Эффективность схемы с двухфотонным возбуждением Pu исследовалась в работах [48, 49]. Показано, что эффективность RIMS-методики для трехступенчатой схемы возбуждения сравнима для трех- и двухцветных вариантов. Так, для трехцветного варианта эффективность составила $5 \cdot 10^{-5}$, а для двухцветного не менее 10^{-5} [48]. При получении указанных эффективностей использовались лазеры со следующими параметрами: частота повторения лазерных импульсов 7 кГц, для трехцветной схемы длительность лазерных импульсов 70 нс, для двухцветной схемы длительность лазерного импульса на первой ступени составляла 70 нс, на второй — 20 нс. Эффективности трехцветной и двухцветной схем для RIMS Pu примерно одинаковы при следующих мощностях лазерного излучения [48]: рис. 18, *в* — $\lambda_1 = 420,77$ нм, $P_1 = 35$ мВт; $\lambda_2 = 847,26$ нм, $P_2 = 770$ мВт; $\lambda_3 = 767,53$ нм, $P_3 = 620$ мВт; рис. 18, *а* — $\lambda_1 = 420,77$ нм, $P_1 = 35$ мВт; $\lambda_{2p} = 582,27$ нм, $P_{2p} = 320$ мВт. Для двухцветного варианта отношение величины сигнала к нерезонансному фону в ряде случаев оказывается выше, чем для трехцветного варианта [49], поскольку эффекты нерезонансной ионизации из возбужденных состояний в данном случае меньше. С другой стороны, трехцветные схемы обладают более высокой изотопной селективностью, поскольку на первой и второй ступени можно применять узкополосные лазеры. Для двухцветной схемы узкополосный лазер можно применять лишь на первой ступени [49]. Однако применение двухцветных схем позволяет упростить и удешевить RIMS-методику.

В трехцветных схемах большое значение имеет правильный выбор длины волны лазерного излучения на третьей ступени. Так, при сканировании длины волны лазерного излучения на третьей ступени часто регистрируются резонансы, связанные с двухфотонными переходами в автоионизационные состояния с первого возбужденного уровня. Спектр ионов при сканировании лазерного излучения на третьей ступени для Pu [48] приведен на рис. 22.

Одним из перспективных направлений развития RIMS-метода является комбинация резонансной ионизационной спектроскопии с методами лазерной спектроскопии внутри доплеровского контура. Один из таких подходов, так называемый метод времяпролетной ионизационной лазерной спектроскопии (TOF-RIS-метод), был предложен в [32]. В методе традиционной резонансной ионизации [24] лучи возбуждающего (I ступень) и ионизирующего (II ступень) лазерного излучения направлены перпендикулярно пучку атомов (рис. 23, *а*). Сканируется частота лазерного излучения на I ступени. Измеряется зависимость тока фотоионов, образующихся в результате ступенчатой фотоионизации нейтральных атомов, от частоты лазерного излучения. Ясно,

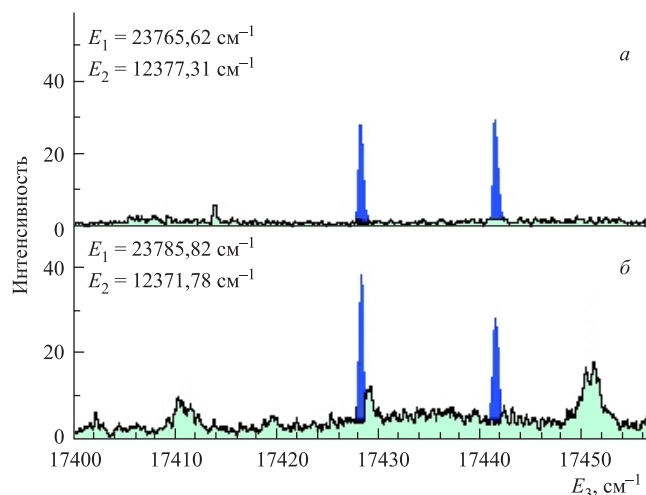


Рис. 22. Спектр ионов при сканировании длины лазерного излучения на третьей ступени. Узкие резонансы связаны с двухфотонными переходами в автоионизационные состояния из первого возбужденного состояния Рu. Широкие резонансы связаны с однофотонными переходами в трехступенчатой схеме [48]

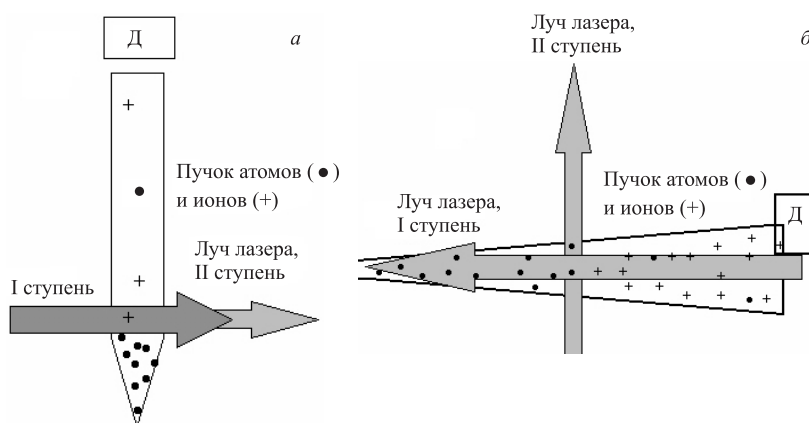


Рис. 23. Схемы традиционной геометрии для RIS, RIMS (а) и TOF_RIS-геометрии (б) [32, 50]

что для получения корректных значений интенсивностей спектральных линий интенсивность пучка нейтральных атомов не должна меняться во время сканирования частоты лазерного излучения. В случае времяпролетной лазерной ионизационной спектроскопии [32] луч возбуждающего лазерного излучения (I ступень) направляется вдоль пучка атомов, а луч ионизирующего лазерного

излучения (II ступень) — перпендикулярно пучку атомов (рис. 23, б). При этом происходит возбуждение атомов, имеющих лишь определенные проекции скорости на направление луча лазера I ступени, и времяпролетный спектр отражает спектр (сверхтонкую структуру, изотопический сдвиг) внутри доплеровского контура линии для соответствующего атомного перехода. В данном методе можно использовать непрерывный пучок атомов и импульсное лазерное излучение, непрерывное лазерное излучение и импульсный пучок атомов, импульсное лазерное излучение и импульсный пучок атомов. В случае двухступенчатой схемы ионизирующий луч всегда направлен перпендикулярно пучку атомов, а возбуждающий луч — вдоль пучка атомов. В случае времяпролетной спектроскопии с тремя и более ступенями один из лучей лазерного излучения (как правило, ионизирующего излучения) должен быть направлен перпендикулярно пучку атомов, а один из лучей возбуждающего лазерного излучения должен быть направлен вдоль пучка атомов. Частоты лазеров в процессе измерения не сканируются. Измеряемый спектральный диапазон не может превышать величину доплеровского уширения линии. Для перехода в следующий спектральный диапазон необходимо перестраивать частоты лазеров.

Спектральное разрешение метода определяется в основном шириной линии возбуждающего лазерного излучения, направленного вдоль атомного пучка.

Для простоты рассмотрим случай, когда внутри доплеровского контура есть две компоненты (два изотопа или две сверхтонкие компоненты) с частотами ν_1 и ν_2 , которые нужно определить. В резонанс с лазерным излучением попадут и смогут перейти в возбужденное состояние лишь атомы, имеющие две определенные проекции скорости V_1 и V_2 на направление лазерного излучения от лазера на красителе. Разность между частотой лазерного излучения и частотами ν_1 и ν_2 будет скомпенсирована за счет доплеровского смещения. При этом

$$\nu_2 - \nu_1 \approx k(V_1 - V_2), \quad (3)$$

где $k = 1/\lambda$, λ — длина волны лазерного излучения. Соответственно для скоростей ионов после резонансной фотоионизации также будет выполняться соотношение (3). Во времяпролетном спектре также будут только два пика, расстояние между которыми определяется разностью частот ($\nu_2 - \nu_1$), т. е. изотопическим сдвигом или же сверхтонким расщеплением линии. Таким образом, измерив времяпролетный спектр, можно будет определить искомую разность частот ($\nu_2 - \nu_1$), а по интенсивности пиков при известном изотопическом сдвиге определить изотопный состав образца.

Пример реализации времяпролетной ионизационной лазерной спектроскопии (TOF_RIS) для слабоколлимированных пучков атомов ^{23}Na приведен [32, 50] на рис. 24. Во времяпролетном спектре ионов (времяпролетная база 56 мм) отчетливо видны (рис. 25) два пика, соответствующих сверх-

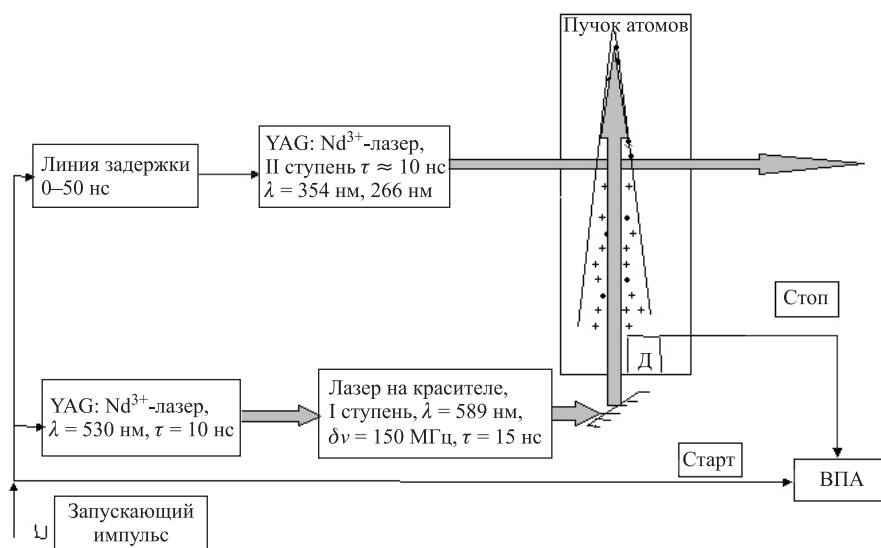


Рис. 24. Блок-схема времяпролетного метода: Д — детектор ионов; ВПА — времяпролетный анализатор [32, 50]

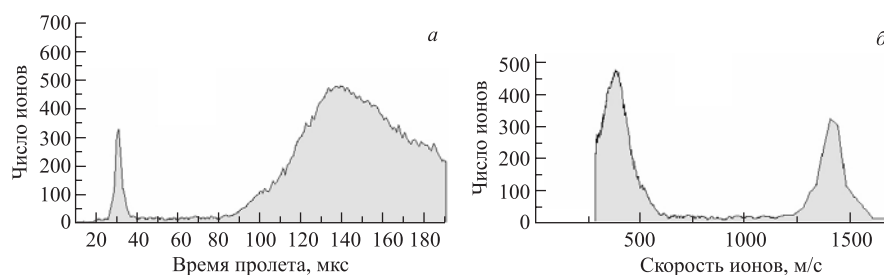


Рис. 25. TOF-RIS-спектр ионов $^{23}\text{Na}^+$ (а) и соответствующий ему спектр скоростей $^{23}\text{Na}^+$ (б) [32, 50]

тонкому расщеплению основного состояния атомов ^{23}Na . Оказалось, что $\delta\nu = (1780 \pm 40)$ МГц (анализ TOF-RIS спектров, рис. 25), что хорошо согласуется с известным значением для ^{23}Na $\delta\nu = 1771$ МГц.

Поскольку происходит возбуждение атомов с определенными проекциями скоростей на направление атомного пучка, то нет необходимости в высокой коллимации атомного пучка и можно работать при расходимости атомного пучка $\sim 0,3$ рад, т.е. при телесном угле $10^{-2} \cdot 4\pi$. Естественно, сам лазерный луч должен иметь малую расходимость, что довольно просто обеспечить.

Таким образом, в данном методе требования по расходимости предъявляются не к атомному пучку, а к лазерному излучению, что является одним из существенных преимуществ времяпролетного метода.

В последние годы TOF_RIS-методика интенсивно развивается, получены первые результаты по применению TOF_RIS для определения ^{41}Ca в модельных образцах [51].

Таким образом, можно сделать вывод, что времяпролетный метод позволяет осуществить высокочувствительный и высокоселективный режим резонансной ионизационной спектроскопии внутри доплеровского контура линии на слабоколлимированных атомных пучках с расходимостью до 0,3 рад и получить высокое спектральное разрешение. При прочих равных условиях данный метод за счет использования слабоколлимированных пучков позволяет получить выигрыш в чувствительности, по крайней мере, на порядок величины при анализе изотопного состава образцов методами резонансной ионизационной спектроскопии.

Метод резонансной ионизационной масс-спектроскопии позволяет гибко использовать различные варианты его экспериментальной реализации для детектирования ультраследовых количеств долгоживущих и стабильных элементов и изотопов в объектах окружающей среды. Основными преимуществами RIMS являются: небольшое время измерения, высокая чувствительность и высокая селективность по элементам и изотопам. По чувствительности детектирования ^{239}Pu RIMS более чем на два порядка превосходит методы альфа-спектроскопии и позволяет определять изотопный состав Pu и изотопное отношение $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$. RIMS является интенсивно развивающейся методикой и находит все более широкое применение при ультрачувствительном анализе различных образцов.

Метод RIMS имеет широкие перспективы для дальнейшего совершенствования. Для определения валентных состояний элементов и изотопов перспективной является комбинация [52] капиллярного электрофореза с RIMS (CE-RIMS).

7. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТЯХ

При практическом применении методов лазерной спектроскопии к анализу объектов внешней среды встречается одна существенная трудность, а именно: необходимо доставить исследуемый атом или молекулу в зону взаимодействия с лазерным излучением и удержать их там достаточно продолжительное время. С этой точки зрения наиболее привлекателен элементный анализ в жидких средах. Но в этом случае, как правило, невозможно определить изотопный состав образца.

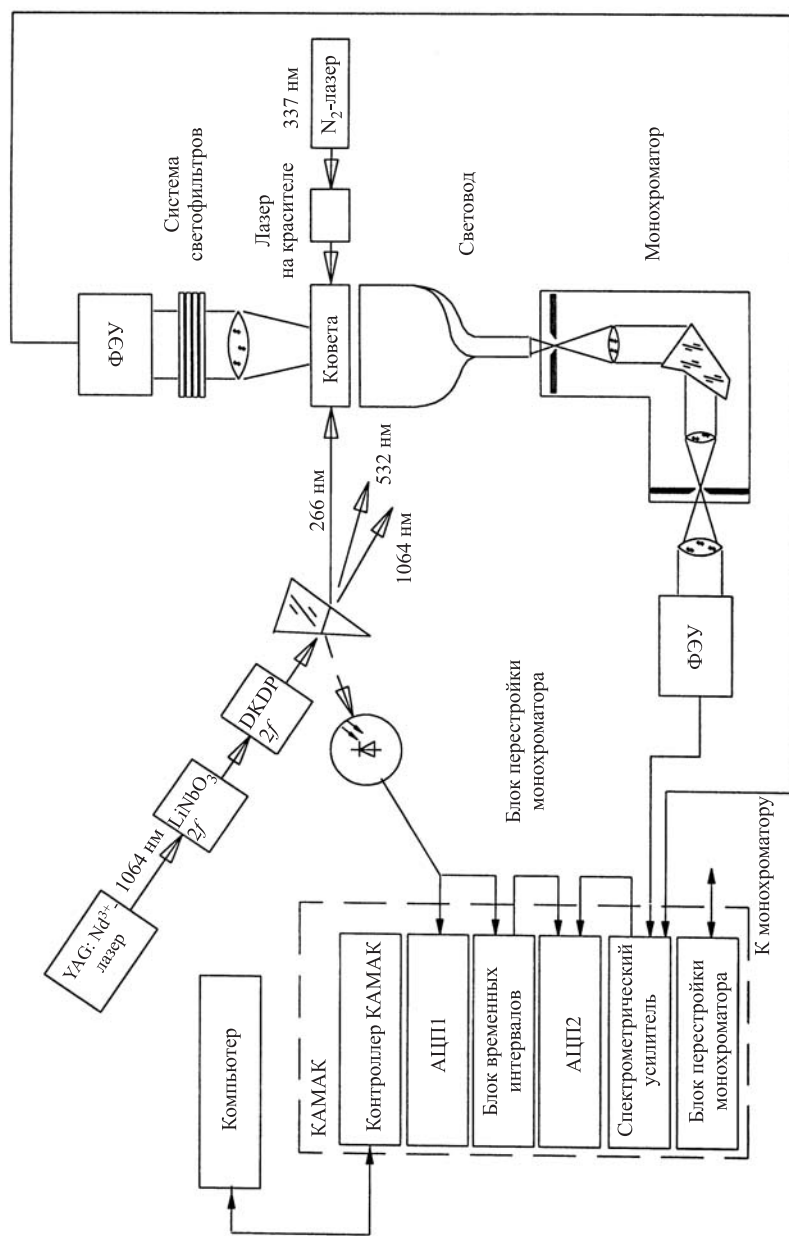


Рис. 26. Схема экспериментальной установки для детектирования следовых количеств вещества с помощью TR-LIF-метода

Предел детектирования в растворах определяется люминесценцией примесей и интенсивностью рассеянного света. Для подавления фона используют эффективные оптические системы светосбора, и регистрацию люминесценции проводят в диапазоне длин волн, отличном от длины волны возбуждающего излучения. Однако эти меры не позволяют подавить фон от люминесценции многих примесей. Тем не менее для лантанидов и актинидов эффективно подавить фон можно, если использовать временное разрешение [53–65]. Дело в том, что характерное время высвечивания для примесей составляет 10^{-8} – 10^{-9} с, а время высвечивания для лантанидов и актинидов 10^{-3} – 10^{-6} с. Данное различие связано с тем, что люминесценция в жидкостях для ряда лантанидов и актинидов и их соединений определяется переходами электронов внутри f -оболочки, которые запрещены как дипольные $E1$ -переходы, и поэтому время высвечивания возрастает. Таким образом, используя импульсное лазерное излучение для возбуждения растворов и проводя регистрацию люминесценции с задержкой по времени после лазерного импульса, можно эффективно подавить фоновое излучение. Схема экспериментальной установки [56] изображена на рис. 26. Анализируемый раствор облучается импульсным (10^{-8} с) лазерным излучением. Спектр люминесценции регистрируется с задержкой (10^{-3} – 10^{-6} с) относительно лазерного импульса. Данный метод получил название метода лазерной спектроскопии с временным разрешением (TRLIF — Time Resolved Laser Induced Fluorescence). TRLIF-метод позволяет детектировать концентрации лантанидов и актинидов до 10^{-13} моль/л [58, 59].

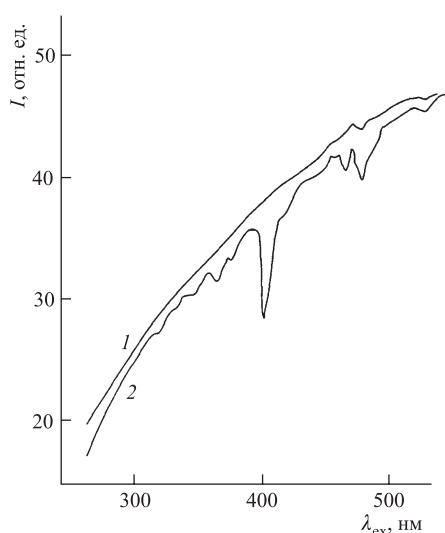


Рис. 27. Спектр пропускания растворителя (10 мл D_2O + 1 мл HCl) (1), раствора, содержащего Sm (2)

В настоящее время в растворах с помощью TRLIF-метода можно детектировать ионы Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} , Tm^{3+} и ряд комплексов данных валентных форм указанных лантанидов. Для применения TRLIF-методики необходимо знать спектр поглощения, спектр возбуждения люминесценции, спектр люминесценции и время жизни для люминесценции детектируемого элемента. Для многих лантанидов и различных типов растворов такие данные хорошо известны [53, 55]. Пример спектра пропускания для раствора, содержащего Sm, приведен [60] на рис. 27. Спектры возбуждения люминесценции ряда

лантанидов в растворах приведены на рис. 28, спектры люминесценции лантанидов в растворах — на рис. 29 [53, 55].

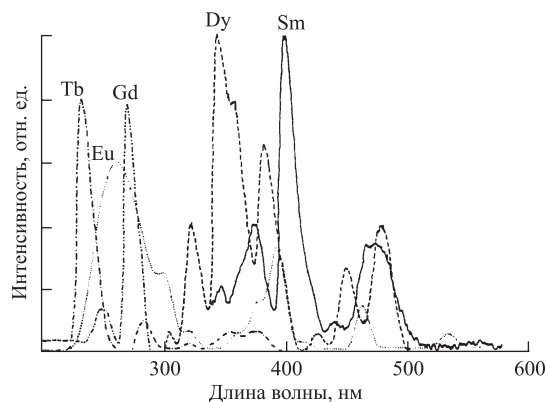


Рис. 28. Спектры возбуждения люминесценции лантанидов в растворах

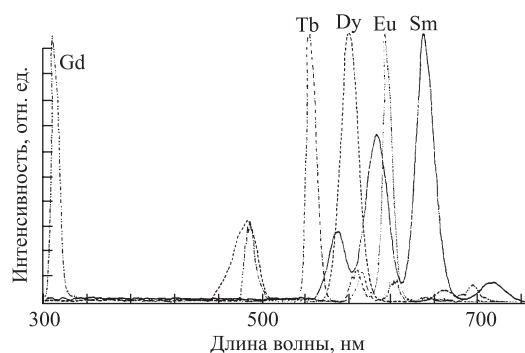


Рис. 29. Спектры люминесценции лантанидов в растворах

TRLIF-методика обладает селективностью по четырем параметрам: длине волны лазерного излучения, длине волны регистрируемого излучения, времени задержки регистрации относительно лазерного импульса и длительности регистрации. Преимущества TRLIF-метода [56] продемонстрированы на рис. 30, где приведены спектры люминесценции Eu^{3+} в растворе без задержки (рис. 30, *a*) и с задержкой регистрации (рис. 30, *б*).

Как следует из рис. 30, применение TRLIF-методики позволяет существенно снизить фон и повысить чувствительность.

В свою очередь, повысить чувствительность TRLIF-метода можно, если облучать лазером растворы с высоким значением коэффициента поглощения

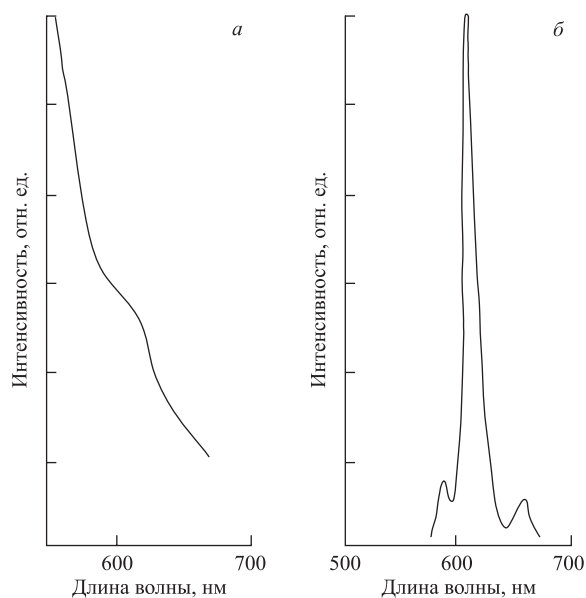


Рис. 30. Спектр люминесценции Eu^{3+} в D_2O : а) без разрешения по времени; б) TRLIF-спектр с задержкой регистрации 15 мкс относительно лазерного импульса

лазерного излучения, в которых происходит последующий перенос энергии к иону детектируемого лантанида. Такие процессы происходят, например, в так называемых хелатных комплексах [61]. Однако в этом случае теряется селективность методики по одному параметру — длине волны возбуждающего излучения.

Таблица 6. Пределы детектирования лантанидов с помощью TRLIF-метода

Ион	Eu^{3+}	Tb^{3+}	Gd^{3+}	Dy^{3+}	Sm^{3+}	Ce^{3+}	Tm^{3+}
LOD, моль/л	10^{-12}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-10}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-6}

Пределы детектирования (LOD) лантанидов в растворах, достигнутые в настоящее время с помощью TRLIF-метода [58], приведены в табл. 6. Безусловно, данные пределы детектирования могут быть улучшены, если подобрать растворы с меньшим тушением люминесценции и более эффективным переносом энергии к иону лантанида. С этой точки зрения эффективными могут оказаться растворы, содержащие соединения типа полинуклеотид + хелат + лантанид.

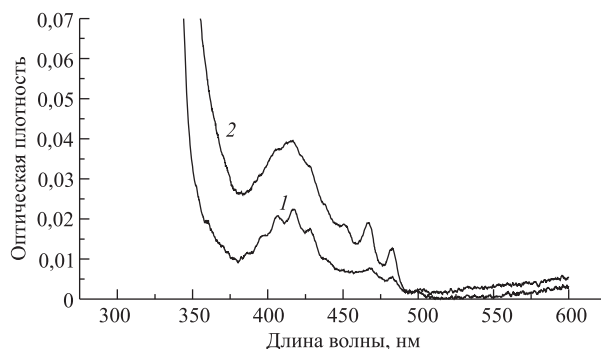


Рис. 31. Спектр поглощения UO_2^{2+} в растворе 42 % CsF в H_2O для разных значений pH (1 — pH 8,37; 2 — pH 10,8)

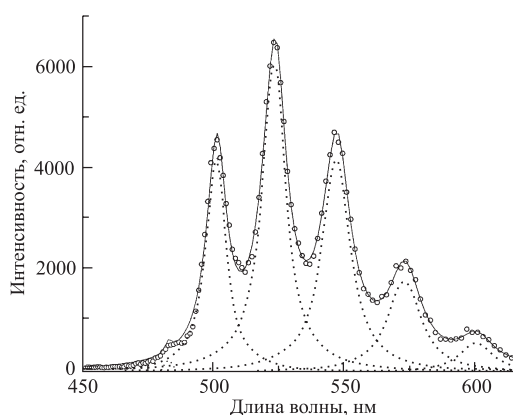
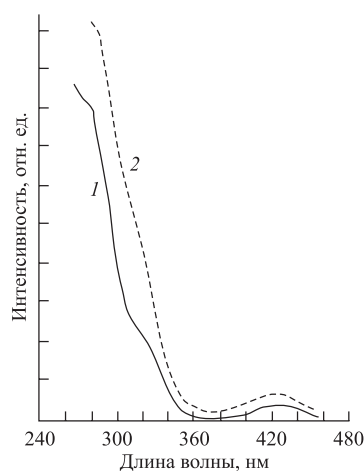


Рис. 32. Спектр возбуждения люминесценции уранила в H_2O (1), 42 % CsF в H_2O , pH 8 4M H_2SO_4 (2) Рис. 33. Спектр люминесценции UO_2^{2+} в растворе 42 % CsF в H_2O , pH 8

В настоящее время с помощью TRLIF-метода можно детектировать следующие актиниды [54]: UO_2^{2+} , Sm^{3+} , Am^{3+} , Cf^{3+} , Es^{3+} , Bk^{3+} и ряд комплексов данных валентных форм указанных актинидов. Наибольший прогресс достигнут при детектировании UO_2^{2+} , Sm^{3+} , Am^{3+} [54, 58, 62]. Примеры спектров поглощения, возбуждения люминесценции и спектра люминесценции для раствора соединения урана (VI) показаны [56, 57, 63] на рис. 31–33. Временной характер люминесценции соединения урана в растворе показан на рис. 34, где отчетливо разделяются короткоживущая (менее 0,1 мкс) лю-

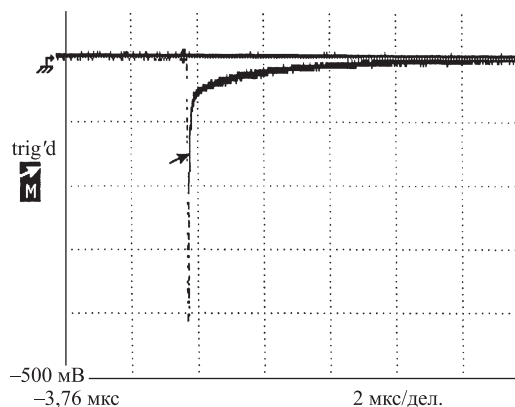


Рис. 34. Временная зависимость люминесценции уранила в растворе 4,5 М H_2SO_4 . Отчетливо видна короткоживущая фоновая люминесценция и относительно долгоживущая люминесценция уранила. Регистрируя люминесценцию с задержкой в несколько мкс, можно значительно подавить фоновую люминесценцию (TRLIF-метод)

люминесценция примесей (фон) и долгоживущая (около 4 мкс) люминесценция урана. Преимущества использования временного разрешения (TRLIF) для детектирования актинидов очевидны из рис. 34, поскольку без использования TRLIF-методики фоновая люминесценция по амплитуде значительно превышает полезный сигнал. Достигнутые пределы детектирования некоторых актинидов [53–65] с использованием TRLIF-метода приведены в табл. 7.

Таблица 7. Пределы детектирования актинидов с помощью TRLIF-методики и методике, основанной на регистрации продуктов радиоактивного распада. Во втором случае базовый уровень детектируемой активности равен 0,1 Бк

Метод	TRLIF			Детектирование радиоактивного распада [64]		
	UO^{2+}	Cm^{3+}	Am^{3+}	^{238}U	^{244}Cm	^{241}Am
LOD	10^{-13} М (27 нг/л)	10^{-13} М (24 нг/л)	10^{-9} М (240 нг/л)	8 мкг	0,03 нг	0,8 нг

Спектры люминесценции растворов уранила в H_3PO_4 , полученные без введения временной задержки регистрации по отношению к возбуждающему импульсному лазерному излучению и с введением временной задержки в 1 мкс [65] (TRLIF), приведены на рис. 35. Введение временной задержки позволяет значительно подавить фон и увеличить чувствительность детектирования уранила в растворе.

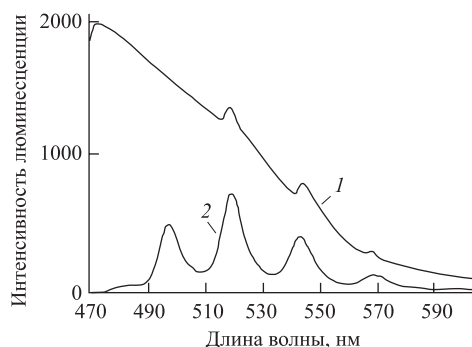


Рис. 35. Спектры люминесценции растворов уранила в H_3PO_4 : без временного разрешения (1) и TRLIF-спектр с временной задержкой 1 мкс (2)

TRLIF-метод был развит и применен для элементного анализа содержания ряда лантанидов и актинидов в растворах. Данный метод отличают высокая чувствительность (до 10^{-13} М), быстрое (~ 15 мин) время измерений, широкий (до 10^6) диапазон измеряемых концентраций и селективность по трем параметрам: длине волны поглощения, длине волны люминесценции, времени задержки.

Среди люминесцирующих в растворах актинидов только UO_2^{2+} и Cm^{3+} имеют достаточно большую (более 10000 см^{-1}) энергетическую щель для люминесцирующего уровня [66]. Другие актиниды имеют гораздо меньшую энергетическую щель для люминесцирующего уровня ($4500\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$), и поэтому квантовый выход люминесценции для них крайне чувствителен к выбору типа соединения и раствора. Энергетическая щель для Np и Pu составляет менее 3000 см^{-1} (для PuO_2^{2+} энергетическая щель составляет около 1500 см^{-1}), что делает практически невозможным наблюдение люминесценции для Np и Pu в растворах в подавляющем большинстве случаев из-за сильных безызлучательных переходов при взаимодействии с растворителем (энергия вибрационного кванта для O–H-группы составляет 3600 см^{-1}). Поэтому прямое применение TRLIF-метода для детектирования Pu и Np в растворах в настоящее время не представляется возможным. Для детектирования Pu и Np в растворах применяются другие методы лазерной спектроскопии. Также TRLIF-метод применим для детектирования только определенной валентности лантанидов и актинидов (табл. 6 и 7) и ограниченной группы комплексов в растворах. Однако многие свойства лантанидов и актинидов, включая миграционные характеристики в окружающей среде, определяются валентностью и типом молекул. Поэтому большой интерес представляет задача развития высокочувствительных методов лазерной спектроскопии для детектирования лантанидов и актинидов (включая Pu и Np) в растворах для различных типов валентностей и типов молекул.

В настоящее время для детектирования Pu в растворах используется два метода лазерной спектроскопии: метод [67–72] лазерной фотоакустической спектроскопии (LIPAS — Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy) и метод лазерной спектроскопии, использующий эффект тепловой линзы (TLS — Thermal-Lensing Spectroscopy). В LIPAS-методе резонансно поглощенное импульсное лазерное излучение вызывает импульс давления в кювете с жидкостью, который детектируется пьезодетекторами. В TLS-методе резонансное поглощение лазерного излучения вызывает изменение показателя преломления раствора, которое детектируется с помощью рассеяния анализирующего лазерного излучения. Данные методы применимы в том числе и к системам с сильной безызлучательной релаксацией возбужденных состояний, т. е. там, где не применим TRLIF. Данные методы позволяют определять валентные состояния и тип молекул и широко используются для этих целей. Методы

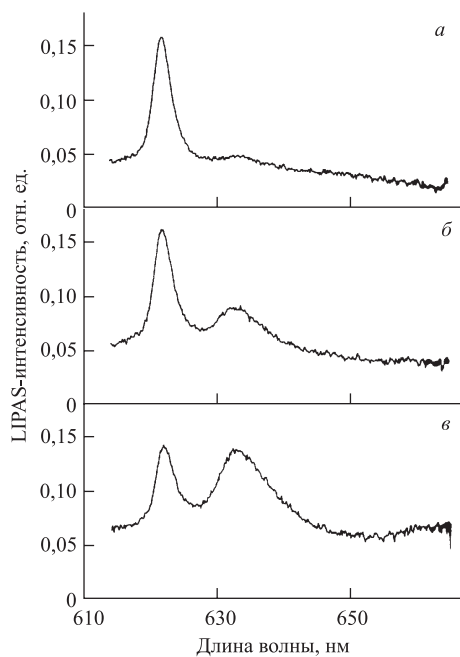


Рис. 36. LIPAS-спектр комплексов Pu(VI) в растворе 0,1 М перхлората натрия при pH 4,6 (а); pH 4,9 (б); pH 5,1 (в)

такие малые концентрации Pu и отслеживать изменения концентраций различных молекул Pu при малом содержании Pu в растворе. Однако LIPAS-метод не позволяет проводить в растворах анализ концентраций Pu менее

LIPAS и TLS применяются для детектирования в растворах U(IV), U(V), U(VI), Np(IV), Np(VI), Pu(III), Pu(IV), Pu(VI), Am(III), Am(V) [67–72] и имеют предел детектирования около 10^{-7} М. Пример LIPAS-спектров для комплексов Pu в растворах при различных pH приведен [68] на рис. 36. Из анализа LIPAS-спектров можно проследить динамику изменения концентраций различных комплексов при изменении характеристик раствора. Так, на рис. 36 отчетливо виден рост концентрации PuO_2OH^+ -комплекса в растворе с увеличением pH [68]. С помощью LIPAS-метода были выявлены особенности в динамике изменения концентраций различных комплексов Pu для растворов с малыми (менее 10^{-4} М) концентрациями Pu. Подобные измерения ранее были недоступны, поскольку классические методы спектроскопии поглощения не позволяют детектировать

10^{-6} – 10^{-7} М. В LIPAS-методе используются импульсные лазеры. В TLS-методе используют как импульсные, так и непрерывные лазеры [67–72]. Пределы детектирования для TLS-метода приведены [67] в табл. 8. Улучшить пределы детектирования с одновременным определением валентных состояний и типов молекул можно, если иметь возможность детектировать люминесценцию.

Таблица 8. Предел детектирования и коэффициент экстинкции (ϵ) для некоторых актинидов в растворах, λ — длина волны лазерного излучения

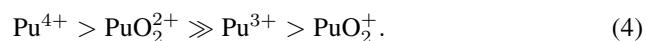
Актинид	λ , нм	ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	LOD, M
Am(III) в 1 М HClO ₄	503	350	$3 \cdot 10^{-8}$
	810	30	$3 \cdot 10^{-7}$
U(IV) в 1 М HClO ₄	500	30	$3 \cdot 10^{-7}$
	650	60	$3 \cdot 10^{-6}$
Pu(IV) в 1 М HClO ₄	473	56	$1 \cdot 10^{-7}$
	654	36	$3 \cdot 10^{-7}$
Pu(IV) в 1 М NaHCO ₃	425	90	$1 \cdot 10^{-7}$
Pu(V) в 0,2 М HNO ₃	519	6	$2 \cdot 10^{-6}$
	569	20	$5 \cdot 10^{-7}$
Pu(V) в 1 М Na ₂ CO ₃	480	30	$3 \cdot 10^{-7}$
	500	25	$4 \cdot 10^{-7}$

Прямая люминесценция Pu, Np и ряда соединений U в жидкостях не наблюдалась из-за сильной безызлучательной дезактивации. Однако с использованием хемилюминесценции растворов возможно развитие методик детектирования Pu, Np и U в жидкостях с высокой (до 10^{-11} – 10^{-13} М) чувствительностью при возбуждении актинидов с помощью различных типов импульсных лазеров [57, 73, 74]. При этом для анализа необходимо иметь около 1 мл раствора. Кроме высокой чувствительности, хемилюминесцентная методика позволяет определять валентные состояния актинидов в растворах и делать заключения о типе молекул, содержащих актиниды. Особенно перспективным представляется применение эффектов хемилюминесценции для детектирования актинидов и актинидных комплексов, непосредственно не люминесцирующих в растворах.

Плутоний — поливалентный элемент, существующий в растворах в валентных состояниях от Pu(III) до Pu(VII) [75, 76]. Соединения Pu(VII) неустойчивы в растворах в отсутствие окислителей. Электронные конфигурации Pu для разных валентных форм отличаются числом неспаренных 5f-электронов, которое последовательно уменьшается от Pu(III) к Pu(VI). Чем меньше число неспаренных электронов, тем меньше плотность низколежащих уровней и тем медленнее диссипация энергии возбуждения по механизму

электронно-колебательной релаксации. В валентных состояниях (III) и (IV) Pu существует в растворах в виде ионов $\text{Pu}(n^+)$. В высших валентных состояниях формой существования Pu являются оксакатионы: PuO_2^+ (Pu(V)); PuO_2^{2+} (Pu(VI)). Химия водных растворов, содержащих Pu, довольно сложна, поскольку потенциал перехода между состояниями Pu(III)–Pu(IV)–Pu(V)–Pu(VI) составляет около 1 эВ и данные четыре валентные формы плутония могут одновременно существовать в растворе. Химическое поведение Pu(III) в растворах схоже с поведением редкоземельных элементов Ln(III). Химические свойства Pu(IV) в растворах схожи с Ce(IV) и U(IV). Pu(IV) неустойчив к диспропорционированию, склонен к образованию полимеров в растворах. Pu(V) в водных растворах доминирует в виде PuO_2^+ . Кроме того, PuO_2^+ доминирует в растворе после добавления в близкий к нейтральному (грунтовые воды) раствор Pu(VI) или Pu(V) и нескольких дней выдержки. PuO_2 и $\text{Pu}(\text{OH})_4$ сильно поглощаются (оседают) на поверхностях почв. Многие вопросы поведения Pu(VI) в водных растворах изучены недостаточно полно, и ряд публикаций содержит несогласующиеся результаты. В слабокислых растворах ионы плутонила гидролизуются, образуя комплексы $(\text{PuO}_2)_n(\text{OH})_m$. Роль Pu(VI) в миграции плутония в грунтовых водах исследована недостаточно полно.

Способность различных валентных состояний плутония к образованию комплексов обычно представляют в следующем виде:



Спектры поглощения плутония и его соединений в растворах достаточно хорошо известны [76]. Типичные спектры поглощения для ионов плутония в водных растворах приведены на рис. 37. Они содержат ряд узких линий в области длин волн 400–1100 нм, удобных для определения валентных состояний плутония в жидкостях.

Наиболее перспективным в плане разработки лазерно-спектроскопических методов детектирования Pu в растворах нам представляется Pu(VI), он существует в растворах в виде иона плутонила PuO_2^{2+} , строение и координационные свойства которого во многом схожи с уранилом (UO_2^{2+}). Ион плутонила склонен к образованию комплексов с различными лигандами, которые локализованы в экваториальной плоскости плутонильной группировки. Образованные таким образом комплексы PuO_2L_m имеют форму бипирамиды, в которой связи Pu–O значительно прочнее связей Pu–L. Связи как Pu–O, так и U–O формируются при непосредственном участии $5f$ -орбиталей иона актинида, причем $5f$ -оболочка оказывается расщепленной аксиальным полем, существующим в ионе. В отличие от иона уранила, в основном состоянии которого в U отсутствуют неспаренные f -электроны, электронную конфигурацию Pu в ионе плутонила образуют два неспаренных f -электрона. Поэтому для спектра поглощения плутонила характерны два типа переходов: первые —

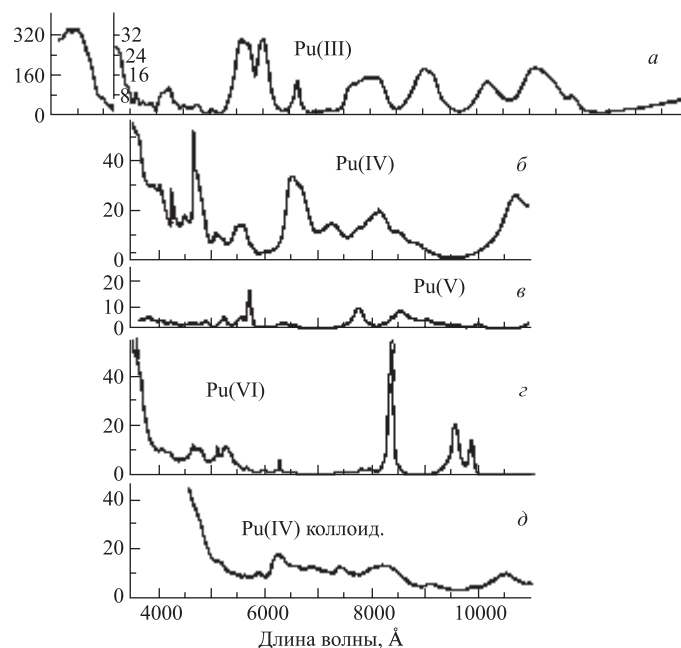
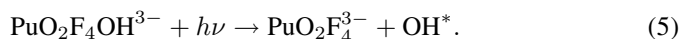


Рис. 37. Спектры поглощения плутония в растворах

это переходы внутри $5f$ -оболочки ($f-f$ -переходы, узкие пики), второй тип переходов связан с переносом заряда (гораздо более широкие пики, по сравнению с $f-f$ -переходами), как еще их принято называть, уранилоподобные переходы. Наличие $f-f$ -переходов открывает широкие возможности для селективного детектирования Pu в растворах методами лазерной спектроскопии. Однако отсутствие прямой люминесценции плутония в растворах, связанное с малым значением энергетической щели для люминесцирующего уровня, затрудняет развитие чувствительных лазерно-спектроскопических методов для детектирования Pu в растворах. Поэтому весьма перспективным представляется использование впервые обнаруженной [57, 73, 74, 77–79] и исследованной нами хемилюминесценции растворов, содержащих Pu, для детектирования Pu в растворах с высокой чувствительностью.

Исследованная нами хемилюминесценция растворов связана с возбуждением плутония лазерным излучением и с переходами типа переноса заряда. Для селективного детектирования плутония в растворах необходимо использовать многоступенчатую схему возбуждения хемилюминесценции, включающую в себя различные комбинации $f-f$ -переходов и переходов типа переноса заряда.

Для хемилюминесценции характерно возбуждение испускающих свет молекул за счет энергии, полученной в химической реакции. В исследованном нами случае [57, 73, 74, 77–79] химическая реакция происходит за счет вступления в химическую реакцию ОН-радикалов, образующихся при возбуждении плутония лазерным излучением в молекулах определенного типа, а именно



Для химических реакций с энерговыделением ~ 300 кДж·моль⁻¹ характерно излучение света в голубой области, а с энерговыделением около ~ 150 кДж·моль⁻¹ характерно излучение света в красной области [80]. В случае реакции ОН-радикалов с люминолом мы наблюдали свечение в зеленой области. Часть прореагировавших молекул раствора (в нашем случае молекул люминола), излучающая фотоны в процессе хемилюминесценции, равна квантовому выходу хемилюминесценции ϕ_{cl} :

$$\phi_{cl} = \phi_c \phi_e \phi_f , \quad (6)$$

где ϕ_c — часть прореагировавших молекул, впоследствии излучающих свет; ϕ_e — часть молекул, которые могут излучать свет, оказавшихся в возбужденном состоянии (как правило, эта величина равна эффективности переноса энергии); ϕ_f — часть возбужденных молекул, испускающих свет (квантовый выход флюоресценции). Квантовый выход хемилюминесценции для люминола составляет, как правило, несколько процентов (5%).

Схематически процесс хемилюминесценции и сопутствующие процессы изображены на рис. 38 [80]. Функция отклика для спектрометров, использующих хемилюминесценцию для детектирования малых количеств веществ, имеет линейность в пределах шести порядков величины. Пределы детектирования различных веществ с использованием эффектов хемилюминесценции составляют от 10^{-6} до 10^{-12} моль/л [80, 81]. Хемилюминесценция в настоящее время широко используется как метод детектирования в различных областях: медицине, биологии, хроматографии, исследовании процессов в жидкостях и т. д. [80]. В работах [57, 73, 74, 77–79] была обнаружена и изучена хемилюминесценция при возбуждении лазерным излучением Pu в растворах и показана принципиальная возможность сочетания методов лазерной спектроскопии и хемилюминесценции для детектирования Pu в растворах. Дальнейшие исследования использования эффектов хемилюминесценции для детектирования Pu позволят развить гораздо более чувствительную, по сравнению с TLS и LIPAS, методику детектирования Pu с одновременным определением валентных состояний Pu в растворах и типа молекул, содержащих Pu. Также открываются широкие возможности для детектирования в растворах нелюминесцирующих соединений лантанидов и актинидов.

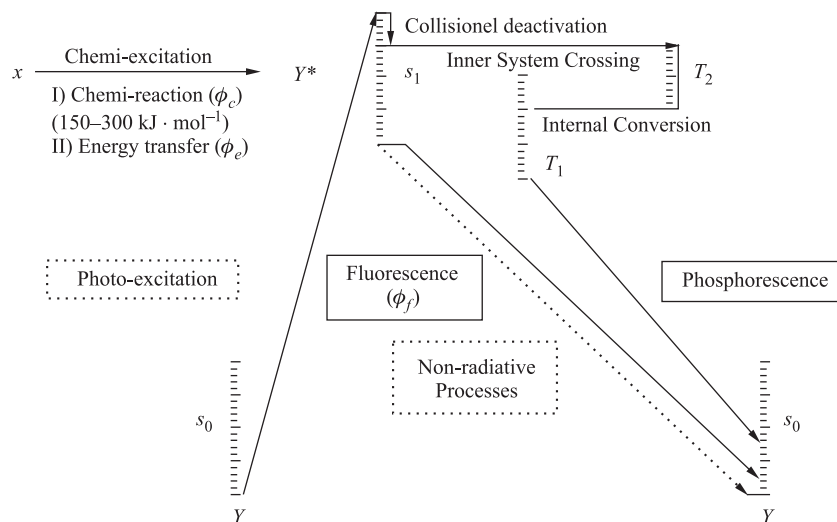


Рис. 38. Схема хемилюминесценции и сопутствующих процессов [80]

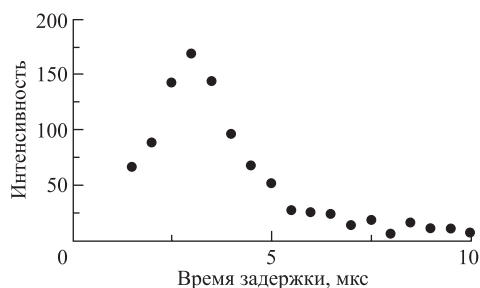


Рис. 39. Кинетика хемилюминесценции, вызванной возбуждением плутония в растворе

Кинетика хемилюминесценции, вызванной возбуждением плутония в растворе [74], показана на рис. 39. Наблюдается задержка около 3 мкс по отношению к лазерному импульсу, что позволяет применять методы регистрации с временным разрешением и эффективно подавлять фон. Спектры поглощения уранила, плутомила и люминола в растворе приведены на рис. 40. Спектры поглощения для двух типов молекул Pu(VI) показаны на рис. 41. Выбрав характерные длины волн для возбуждения определенного типа молекул, можно селективно индуцировать хемилюминесценцию люминола только тогда, когда детектируемый тип молекул селективно возбуждается с помощью лазерного излучения.

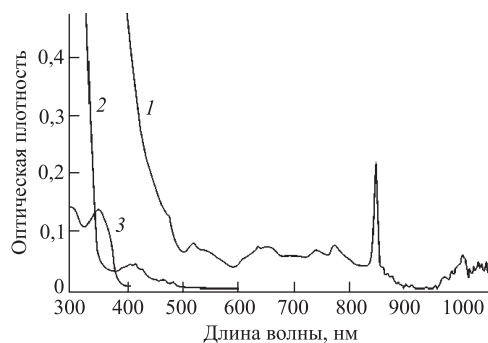


Рис. 40. Спектры поглощения: 1 — PuO_2^{2+} ; 2 — UO_2^{2+} ; 3 — люминола

Для увеличения селективности детектирования заданного типа молекул эффективными могут оказаться схемы с многоступенчатым возбуждением хемилюминесценции [57, 73, 74, 77–79].

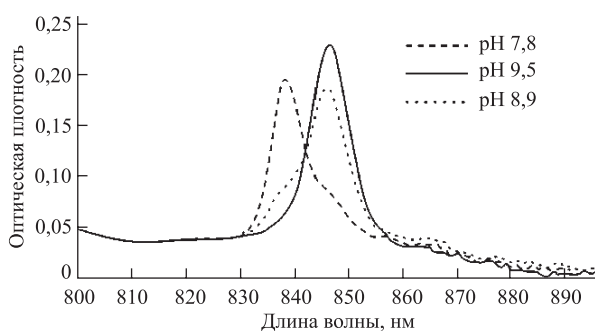


Рис. 41. Спектры поглощения комплексов плутонила в растворе 42 % $\text{CsF} + \text{H}_2\text{O}$ при различных значениях pH. В растворе присутствуют два комплекса: $\text{PuO}_2\text{F}_5^{3-}$ (полоса 839 нм) и $\text{PuO}_2\text{F}_4\text{OH}^{3-}$ (полоса 846,5 нм)

Одним из направлений, развиваемых в последние годы, является детектирование актинидов по люминесценции в кристаллофосфорах. Перспективным кристаллофосфором для люминесцентного определения концентраций U, Np, Pu, Am и Cm является PbMoO_4 . Для данного кристаллофосфора достигнуты следующие пределы детектирования: U — 10^{-10} г, Np — $2 \cdot 10^{-11}$ г, Pu — $5 \cdot 10^{-10}$ г, Am — 10^{-11} г, Cm — 10^{-11} г [82]. Спектр люминесценции PbMoO_4 , активированного U, Np, Pu, показан на рис. 42. Для повышения чувствительности метода применяют преконцентрацию актинидов с использованием мембран, содержащих $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ [82]. Актуальным является поиск

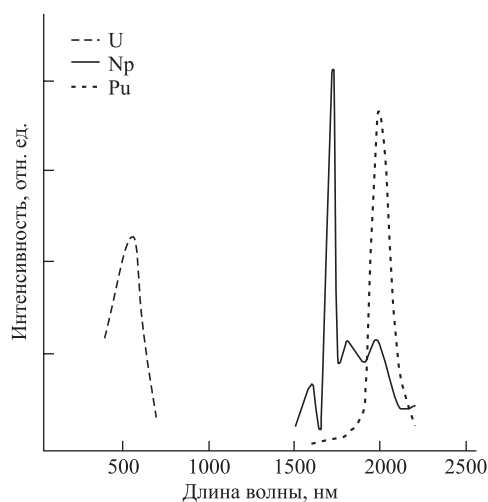


Рис. 42. Спектр люминесценции кристаллофосфора PbMoO_4 , активированного актинидами [82]

сорбентов для преконцентрации актинидов с последующим люминесцентным анализом в кристаллофосфорах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие лазеров с перестраиваемой длиной волны и методов лазерной спектроскопии позволило создать ультрачувствительные методики детектирования элементов и изотопов, а также определения валентных состояний и типов молекул заданного элемента в различных образцах и средах. Современные методы лазерной спектроскопии характеризуются высокой чувствительностью и селективностью. Уникальные возможности методов лазерной спектроскопии позволяют получать достоверные данные об изотопном составе и физико-химических характеристиках для ультрамалых концентраций веществ и проводить анализ различных образцов на качественно новом уровне. В настоящее время лазерные методы все шире применяются для анализа объектов окружающей среды, в ядерной физике, химии, космохимии, медицине, биологии и многих других областях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McAninch J.E., Hamilton T.F.* Measurement of Plutonium and Other Actinide Elements at the Center for Accelerator Mass Spectrometry: a Comparative Assessments of Competing Techniques. Lawrence Livermore Nat. Lab. Report UCRL-ID-133118. 1999. 23 p.

2. *Yuanfang L. et al.* Applications of Accelerator Mass Spectrometry in Analysis of Trace Isotopes and Elements // *Pure & Appl. Chem.* 1994. V. 66, No. 2. P. 305–334.
3. *Гангрский Ю. П. и др.* Применение методов лазерной спектроскопии для исследования характеристик тяжелых ядер. Препринт Радиового ин-та им. В. Г. Хлопина РИ-212. М.: ЦНИИАтоминформ, 1989. 32 с.
4. *Izosimov I. N. et al.* Precise Measurement of the Hyperfine Splitting and Isotope Shift of $^8S_{7/2} \rightarrow ^{10}P_{9/2}$ Transition in ^{241}Am and ^{243}Am Atoms // *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 1990. V. 143. P. 93–101.
5. *Lu Z. T., Wendt K. D. A.* Laser-Based Methods for Ultrasensitive Trace-Isotope Analyses // *Rev. Sci. Instr.* 2003. V. 74. P. 1169–1179.
6. *Krahenbuhl M. P., Slaughter D. M.* Improving Process Methodology for Measuring Plutonium Burden in Human Urine Using Fission Track Analysis // *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 1998. V. 230, No. 1/2. P. 153–160.
7. *Isotopes of Nobel Gases as Tracers in Environmental Studies / International Atomic Energy Agency.* Vienna, 1992. 305 p.
8. *Loosli H. H.* A Dating Method with AR-39 // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1983. V. 63B, No. 1. P. 51–62.
9. *Gedeonov A. D. et al.* Residual Radioactive Contamination at the Peaceful Underground Nuclear Explosion Sites «Craton-3» and «Crystal» in the Republic of Sakha (Yakutia) // *J. Environ. Radiochem.* 2002. V. 60. P. 221–234.
10. *Edelson M. C. et al.* Analytical Atomic Spectroscopy of Plutonium-I. High Resolution Spectra of Plutonium Emitted in an Inductively Coupled Plasma // *Spectrochim. Acta.* 1986. V. 41B. P. 475–486.
11. *Becker J. S.* ICP-MS: Determination of Long-Lived Radionuclides // *Spectroscopy Europe.* 2002. V. 14, No. 6. P. 8–16.
12. *Гангрский Ю. П., Марков Б. Н.* Ядра в лучах лазера. М.: Знание, 1984. 64 с.
13. *Блацак З. и др.* Установка для измерения оптических спектров с помощью импульсного лазера. Сообщение ОИЯИ Р13-91-337. Дубна, 1991.
14. *Wendt K. et al.* Recent Developments in and Applications of Resonance Ionization Mass Spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V. 364. P. 471–477.
15. *Neugart R.* Lasers in Nuclear Physics // *Eur. Phys. J. A.* 2002. V. 15. P. 35–39.
16. *Campbell P. et al.* Laser Spectroscopy of Radioactive Ti, Zr and Hf Isotopes and Isomers at the JYFL Laser-IGISOL facility // *Spectrochim. Acta.* 2003. V. 58B, No. 6. P. 1069–1076.
17. *Billowes J.* Laser Spectroscopy with Cooled Beams // *Nucl. Phys. A.* 2005. V. 752. P. 309c–316c.
18. *Izosimov I. N., Naumov Yu. V.* Use of Coherent-Optics Methods in Nuclear Physics Research // *Sov. J. Part. Nucl.* 1987. V. 18(2). P. 103–120 (in English, translated by AIP).
19. *Stachowska E.* Hyperfine Structure Investigations of Ground State of Europium Isotopes in a Paul Ion Trap // *Applications of Lasers in Atomic Nuclei Research: Proc. 3rd Intern. Workshop «Hyperfine Structure and Nuclear Moments of Exotic Nuclei by Laser Spectroscopy», Poznan, Feb. 3–5, 1997. Dubna, 1998. P. 67–75.*
20. *Raimbault-Hartmann H. et al.* A Cylindrical Penning Trap for Capture, Mass Selective Cooling, and Bunching of Radioactive Ion Beams // *Nucl. Instr. Meth. B.* 1997. V. 126, No. 1–4. P. 378–382.
21. *Kolhinen V.* Penning Trap for Isobaric Purification of Radioactive Beams at IGISOL. JYFL Research Report No. 3/2003. Univ. of Jyvaskyla, 2003. 111 p.

22. *Billowes J., Campbell P.* High-Resolution Laser Spectroscopy for the Study of Nuclear Size and Shapes // *J. Phys. G.: Nucl. Part. Phys.* 1995. V. 21. P. 707–739.
23. *Heumann K. G. et al.* Recent Developments in Thermal Ionization Mass-Spectrometric Techniques for Isotope Analysis — A Review // *Analyst (Cambridge, U. K.)*. 1995. V. 120, No. 5. P. 1291–1299.
24. *Letokhov V. S.* Laser Photoionization Spectroscopy. Orlando: Acad. Press, 1987.
25. *Hurst G. S., Payne M. G.* Principles and Applications of Resonance Ionization Spectroscopy. Bristol: Higler Publications, 1988.
26. *Wendt K. et al.* Ultra Trace Isotope Determination in Environmental, Bio-Medical and Fundamental Research by High Resolution Laser-Mass Spectrometry // *J. Nucl. Sci. Techn.* 2002. V. 39. P. 303–307.
27. *Muller P. et al.* Ca-41 Ultratrace Determination with Isotopic Selectivity $> 10(12)$ by Diode-Laser-Based RIMS // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. V. 370, No. 5. P. 508–512.
28. *Wendt K. et al.* High Resolution Resonance Ionization for Spectroscopy and Elemental Ultra Trace Analysis: from ^{41}Ca to ^{236}U // *Book of Abstracts of Intern. Conf. on Laser Probing, ANL, USA, 2004*. P. 17–18.
29. *Strachnov I. et al.* A Laser Desorption/Resonance Enhanced Photoionization TOF-System for the Spatially Resolved Trace Analysis of Elements // *Ibid.* P. 100–101.
30. *Erdmann N. et al.* Resonance Ionization Mass Spectrometry of Uranium Sputtered from Uranium Oxide Particles // *Ibid.* P. 77–78.
31. *Izosimov I. N., Naumov Yu. V., Shishunov N. A.* Laser Ionization Spectroscopy with a Pulsed Atomic Beam // *Bulletin of the Acad. of Sci. of the USSR. Phys. Ser.* 1981. V. 45, No. 11. P. 14–16 (in English, translated by AIP).
32. *Izosimov I. N., Naumov Yu. V., Shishunov N. A.* A Time-of-Flight Laser Spectrometer // *Bulletin of the Acad. of Sci. of the USSR. Phys. Ser.* 1982. V. 46, No. 1. P. 161–164 (in English, translated by AIP).
33. *Janes G. S. et al.* Two-Photon Laser Isotope Separation of Atomic Uranium: Spectroscopic Studies, Excited-State Lifetimes, and Photoionization Cross Sections // *SPIE Milestone Series*. 1995. V. MS113. P. 59–68.
34. *Mago V. K. et al.* Two-Colour Three-Step Photoionization of Uranium // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1987. V. 20. P. 6021–6030.
35. *Maul J. et al.* Onset of Crater Formation During Short Pulsed Laser Ablation DOI: 10.1007/s00339-005-3357-3; *Appl. Phys.* 2005. V. A00. P. 1–5.
36. *Maul J. et al.* A Laser Desorption/Resonance Enhanced Photoionization TOF-system for the Spatially Resolved Trace Analysis of Elements // *Nuc. Instr. Meth. B.* 2004. V. 226. P. 644–650.
37. *Strachnov I. M. et al.* A Laser Desorption and Resonance-Ionization TOF-System for Isotope Selective Trace Analysis with Spatial Resolution // *Proc. of the 10th Workshop on Progress in Analytical Methodologies in Trace Metal Speciation*. Luxemburg, 2005.
38. *Страшнов И. М.* Метод лазерной ионизационной масс-спектропии для определения изотопических отношений урана. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб.: Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 2006.
39. *Peuser P. et al.* Trace Detection of Plutonium by Three-Step Photoionization with a Laser System Pumped by a Copper Vapor Laser // *Appl. Phys. B.* 1985. V. 38. P. 249–253.
40. *Ruster W. et al.* A Resonance Ionization Mass Spectrometer as an Analytical Instrument for Trace Analysis // *Nucl. Instr. Meth. A.* 1989. V. 281. P. 547–558.

41. *Passler G. et al.* Application of Lasers Mass Spectrometry for Trace Analysis of Plutonium and Technetium // *Kerntechnik*. 1997. Bd. 62. S. 85–90.
42. *Passler G. et al.* Isotope Selective Plutonium Determination in Dust Samples, Sea Water and Urine by Resonance Ionization Mass Spectrometry // *Book of Abstracts of Intern. Conf. on Laser Probing*, Leuven, Belgium, 2002. P. 97–98.
43. *Erdmann N. et al.* Resonance Ionization Mass Spectroscopy for Trace Determination of Plutonium in Environmental Samples // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. V. 359. P. 378–381.
44. *Nunemann M. et al.* Trace Analysis of Plutonium in Environmental Samples by Resonance Ionization Mass Spectroscopy (RIMS) // *J. Alloys and Compounds*. 1998. V. 271–273. P. 45–48.
45. *Gruning C. et al.* Isotope Selective Plutonium Determination in Domestic Dust Samples, Sea Water and Urine by Resonance Ionization Mass Spectrometry. Research Report 1998–2001. Experimental Atomic and Nuclear Physics (WA EXAKT). Institut für Physik, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, Germany. 2002.
46. *Бегичев С. Н. и др.* Топливо реактора 4-го блока ЧАЭС: Крат. справ. Препринт Ин-та атом. энергии им. И. В. Курчатова. №5268/3. М.: ИАЭ, 1990. 21 с.
47. *Wolter D.* Ministerium für Finanzen und Enanzen und Landes Schleswig-Holstein, Plutoniumbestimmungen und Gammaskopische Bestimmungen an Hausstaubproben. 2001.
48. *Kunz P. et al.* Efficient Three-Step, Two-Color Ionization of Plutonium Using a Resonance Enhanced 2-photon Transition into an Autoionization State // *Eur. Phys. J. D.* 2004. V. 29. P. 183–188.
49. *Kunz P. et al.* Efficient and Selective Ionization of Plutonium Using Pulsed and CW-lasers with Three-Step, Two-Color Excitation // *Book of Abstracts of Intern. Conf. on Laser Probing, ANL, USA*, 2004. P. 86–87.
50. *Izosimov I. N.* Time of Flight Resonance Ionization Spectroscopy (TOF-RIS) // *Ibid.* P. 82–83.
51. *Watanabe K. et al.* Resonance Ionization Mass Spectrometry Based on Isotope Selection with Doppler Shift of Laser Ablation Atoms // *Ibid.* P. 110–111.
52. *Banik N. L. et al.* Speciation of the Oxidation States of Np and Pu in Aqueous Solutions by CE-ICP-MS and CE-RIMS // *Book of Abstracts of Intern. Conf. «Actinides 2005»*, Manchester, UK, 2005. P. 51.
53. *Berthoud T. et al.* Direct Determination of Traces of Lanthanide Ions in Aqueous Solutions by Laser-Induced Time-Resolved Spectrofluorometry // *Analytica Chim. Acta.* 1989. V. 220. P. 235–241.
54. *Klenze R., Kim J. I., Wimmer H.* Speciation of Aquatic Actinide Ions by Pulsed Laser Spectroscopy // *Radiochim. Acta.* 1991. V. 52/53. P. 97–103.
55. *Bernhard G. et al.* Speciation of Uranium in Seepage Waters of a Mine Tailing Pile Studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) // *Radiochim. Acta.* 1996. V. 74. P. 87–91.
56. *Izosimov I. N.* Trace Amount Lanthanide and Actinide Detection by Pulse Laser Radiation // *Applications of Lasers in Atomic Nuclei Research: Proc. of the 4th Intern. Workshop «Laser Spectroscopy on Beams of Radioactive Nuclei»*, Poznan, May 24–27, 1999. Dubna, 2000. P. 169–181.
57. *Izosimov I. N. et al.* Application of the Chemiluminescence Effects and Pulse Laser Spectroscopy Methods for U, Pu and Np Trace Amount Detection in Solutions // *Applications of Lasers in Atomic Nuclei Research: Proc. of the 4th Intern. Workshop «Prospects for the Development of Laser Methods in the Study of Nuclear Matter»*, Poznan, May 28–31, 2001. Dubna, 2002. P. 153–175.

58. *Moulin C., Decambox P., Mauchien P.* Analytical Applications of Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence in the Nuclear Fuel Cycle // *J. Physique IV*. 1991. V. 1, Colloque C7. P. 677–680.
59. *Moulin C., Decambox P., Mauchien P.* Direct Uranium (VI) and Nitrate Determination in Nuclear Reprocessing by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. P. 3204–3209.
60. *Izosimov I. N., Smirnov V. V., Bakulev V. M.* Isotope Effects in the Absorption Spectra of $^{144}\text{Sm}^{3+}$ and $^{154}\text{Sm}^{3+}$ Ions in Solutions // *Radiochemistry*. 1998. V. 40. P. 204–208.
61. *Lamtore J. B., Iverson B., Hogan M. E.* An Intensely Luminescent Polymeric Lanthanide Chelator for Multiple Fluorescence Labeling of Biomolecules // *Tetrahedron Lett.* 1996. V. 37, No. 36. P. 6483–6486.
62. *Thouvenot P. et al.* Americium Trace Determination in Aqueous and Solid Matrices by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence // *Radiochim. Acta.* 1993. V. 61. P. 15–21.
63. *Gorshkov N. G. et al.* Properties of Kinetics of Chemiluminescence of Luminol Excited by a Nitrogen Laser // *Optics and Spectroscopy*. 2002. V. 92, No. 2. P. 182–184.
64. *Choppin G. R.* Trace Analysis Methods for Actinides in Aqueous Systems // *Analyt. Sci.* 1995. V. 11. P. 143–147.
65. *Moulin C., Decambox P., Mauchien P.* State of the Art in Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence for Actinides Analysis: Applications and Trends // *J. Rad. and Nucl. Chem.* 1997. V. 226. P. 135–138.
66. *Baird C. P., Kemp T. J.* Luminescence, Spectroscopy, Lifetimes and Quenching Mechanisms of Excited States of Uranyl and Other Actinide Ions // *Prog. Reaction Kinetics*. 1997. V. 22, No. 2. P. 87–139.
67. *Bidoglio G. et al.* Uranium and Lanthanide Speciation by Thermal Sensing Spectrophotometry // *Inorg. Chim. Acta.* 1987. V. 140. P. 293–296.
68. *Okajima S. et al.* Speciation of Pu(VI) in Near-Neutral Solutions via Laser Photoacoustic Spectroscopy // *Radiochim. Acta.* 1991. V. 52/53. P. 111–117.
69. *Kim J. I., Stumpe R., Klenze R.* Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy for the Speciation of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems. EUR 13180. Commission of the Eur. Commun., Nucl. Sci. and Technol. Brussel, 1991. 88 p.
70. *Neu M. P. et al.* Comparison of Chemical Extractions and Laser Photoacoustic Spectroscopy for the Determination of Plutonium Species in Near-Neutral Carbonate Solutions // *Radiochim. Acta.* 1994. V. 66/67. P. 251–258.
71. *Kumpulainen H.* Actinide Speciation by Laser Spectroscopy Methods. 1680 VTT Research Notes. Techn. Research Centre of Finland, ESPOO. 1995. 39 p.
72. *Delorme N.* Rare-Earth Trace Determination by Simultaneous Laser-Induced Fluorescence and Thermal Lensing Spectroscopy after High-Performance Liquid-Chromatography Separation // *Radiochim. Acta.* 1991. V. 52/53. P. 105–110.
73. *Izosimov I. N. et al.* Pu, Np and U Valence States Determination by Chemiluminescence Effects and Pulse Laser Spectroscopy Methods // *Book of Abstracts of Intern. Conf. on Laser Probing, ANL, USA, 2004.* P. 56–57.
74. *Izosimov I. N. et al.* Pu, Np and U Valence States and the Determination of Their Molecular Form by Chemiluminescence and Pulsed Laser Spectroscopy // *Proc. of Intern. Conf. «Actinides 2005», Manchester, UK, 2005.* P. 779–781.
75. *Encyclopedia of Chemical Technology.* 2nd complet. revised ed. V. 15. N. Y.; London; Sydney; Toronto: Intersci. Publ. a Division of John Wiley&Sons, Inc., 1977.

76. The Chemistry of the Actinide Elements. 2nd ed. / Ed. by J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss. London; N. Y.: Chapman and Hall, 1985. V. 1.
77. *Gorshkov N. G. et al.* The Role of Hydroxide Ions in Reduction of Plutonyl Ion Stimulated by Nitrogen Laser Radiation // *Radiochemistry*. 2001. V. 43. P. 360–363.
78. *Gorshkov N. G. et al.* The Role of Hydroxide Ions in Reduction of Uranyl Ion Stimulated by Nitrogen Laser Radiation // *Ibid.* P. 354–359.
79. *Gorshkov N. G. et al.* Chemiluminescence of Luminol Induced by $\text{NpO}_2\text{F}_4\text{OH}$ Complexes Excited with Nitrogen Laser Radiation // *Radiochemistry*. 2003. V. 45. P. 28–32.
80. *Dodeigne C., Thunus L., Lejeune R.* Chemiluminescence as a Diagnostic Tool // *Talanta*. 2000. V. 51(3). P. 415–439.
81. *Schleederer T., Fritz P. G.* Method of Detecting Substances by Chemiluminescence. United States Patent 5,736,320. 1998.
82. *Novikov A. P. et al.* Luminescent Determination of Neptunium and Plutonium in the Environment // *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 1997. V. 223. P. 163–166.