

ПРИМЕНЕНИЕ ГАММА-АКТИВАЦИОННОГО МЕТОДА АНАЛИЗА  
ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА И ФОСФОРА  
В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРЕПАРАТАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*P. A. Миллер, M. Хакимов, A. Ю. Юлдашев, У. М. Муратова,  
M. M. Садыков, X. V. Усманов*

Среди производных целлюлозы определенное место занимают фосфор- и азотсодержащие производные, которые обладают рядом практически ценных свойств, таких как огнестойкость, несминаемость, бактерицидность, гнилостойкость, термо- и теплоустойчивость и др. [1—3].

В связи с этим представляет интерес количественное определение фосфора и азота, введенных в состав целлюлозы. Однако, существующие химические и физико-химические методы определения содержания фосфора и азота являются трудоемкими и длительными.

Целью данной работы является применение гамма-активационного метода для раздельного и совместного количественного определения содержания фосфора и азота в модифицированных препаратах целлюлозы.

Метод гамма-активационного анализа заключается в том, что при облучении образцов гамма-квантами с энергией выше пороговой, протекают фотоядерные реакции, причем для каждого химического элемента и типа фотоядерной реакции пороговое значение энергии вполне определено.

При протекании реакций типа ( $\gamma, n$ ), ( $\gamma, p$ ), ( $\gamma, d$ ) и других возможно образование радиоактивных изотопов, по ядерным характеристикам которых, методом сравнения с эталонами, можно определить количественное содержание различных элементов.

При облучении целлюлозы тормозным гамма-излучением выше порогового значения в результате фотоядерных реакций образуются позитронно-активные изотопы:



В случае облучения модифицированной целлюлозы, содержащей, например, азот, фосфор, хлор, дополнительно будут протекать фотоядерные реакции:



где  $n$  — нейтрон,  $^{34m}\text{Cl}$  — изомерное состояние хлора.

Известно, что порог этих реакций [4] для углерода равен 18,7 кислорода — 15,6, азота — 10,5, фосфора — 12,05 и для хлора — 9,6 Мэв. Если при помощи схемы стабилизации энергии бетатрона во время облучения образцов модифицированной целлюлозы удерживать верхнюю границу энергии тормозного гамма-излучения при 15 Мэв, то водород, углерод и кислород, активироваться не будут, а из азота, фосфора и хлора будут образовываться позитронно-активные изотопы  $^{13}\text{N}$ ,  $^{30}\text{P}$  и  $^{34m}\text{Cl}$ .

Для регистрации изведенной позитронной активности возможны два варианта регистрирующих установок. Один из них представляет собой спонтанную гамма-спектрометр, регистрирующий гамма-кванты аннигиляции с энергией 511 Кэв. Другой представляет собой спектрометр совпадений, регистрирующий одновременный приход на детекторы, находящиеся по обеим сторонам образца, двух гамма-квантов аннигиляции. В некоторых случаях, когда необходим избирательный анализ, возможен третий вариант регистрирующей установки, которая представляет собой спек-

трометр совпадений с дифференциальной или интегральной дискриминацией импульсов по каналам совпадений.

Для одновременного определения содержания фосфора и азота в модифицированной целлюлозе спрессованные таблетки образца и монитора, а затем эталона и монитора облучаются в течение 5 мин. внутри камеры бетатрона [5] с максимальной энергией тормозного гамма-излучения 15 МэВ и мощности дозы 6000 р/мин. Вес таблеток образца, эталона и монитора примерно по 300 мг. В качестве эталона желательно использовать азот- и фосфорсодержащую целлюлозу с известным содержанием азота и фосфора. В данном случае в качестве эталона бралась таблетка из  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

В результате фотоядерных реакций (3) и (4) образуются позитронно-активные изотопы  $^{13}\text{N}$  с периодом полураспада 10,08 мин. и  $^{30}\text{P}$  с периодом полураспада 2,5 мин. [6]. В качестве монитора служит  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Через 1 мин. после конца облучения наведенная активность образца или эталона и таблетки-монитора измеряется по выбранной временной программе в течение 10 мин. на двух спектрометрах совпадений.

Процентное содержание азота или фосфора подсчитывается по формуле:

$$X\% = \frac{I_x P_a}{I_a P_x} \cdot \frac{I_{m\alpha} P_{m\alpha}}{I_{m\alpha} P_m} a, \quad (6)$$

где  $I_x$  и  $I_a$  — активность таблеток образца и эталона;  $P_x$  и  $P_a$  — вес таблеток образца и эталона;  $I_{m\alpha}$  и  $I_m$  — активность таблеток-мониторов, облученных вместе с образцом и эталоном;  $P_{m\alpha}$  и  $P_m$  — вес таблеток-мониторов, облученных вместе с образцом и эталоном;  $a$  — процентное содержание азота или фосфора в эталонной таблетке.

Результаты одновременного определения содержания фосфора и азота приведены в таблице.

Определению содержания фосфора и азота при данной методике измерений не мешают содержание в модифицированной целлюлозе таких элементов как бор, сера, кремний, иод, алюминий.

Определению содержания азота и фосфора мешает наличие хлора и других элементов, образующих позитронно-активные изотопы, порог фотоядерных реакций которых лежит ниже 15 МэВ и периоды полураспада — более 20 сек.

Определение содержания азота и фосфора в модифицированной целлюлозе возможно на любом ускорителе, обеспечивающем максимальную энергию тормозного гамма-излучения 15 МэВ и мощность дозы не ниже 6000 р/мин.

Если заранее известно, что в модифицированной целлюлозе содержится только азот или фосфор, то количественное определение их можно вести по упрощенной методике, отличающейся тем, что через 1 мин. после конца облучения наведенная

#### Результаты определения азота и фосфора в модифицированных препаратах целлюлозы

Название образца	Количество измерений	Гамма-активационный метод анализа					Содержание фосфора, найденное спектрофотометрическим методом, %
		содержание N, %	максимальная относительная ошибка, %	содержание фосфора, %	максимальная относительная ошибка, %	содержание азота по Кельдау, %	
Нитрат целлюлозы	10	9,77	2,7	—	—	9,8	—
Цианатилированная целлюлоза	10	2,1	3,3	—	—	1,87	—
Привитый сополимер целлюлозы (винилпироридон)	10	1,5	3,7	—	—	1,6	—
Фосфорилированная: диальдегидцеллюлоза	10	—	—	7,0	4,3	—	7,46
тозилцеллюлоза	10	—	—	11,2	3,8	—	10,5
цианатилцеллюлоза	10	1,68	3,4	6,8	2,7	1,6	6,7

активность пробы или эталона и таблетки-монитора измеряется в течение 5 мин. на двух спектрометрах совпадений, и процентное содержание азота или фосфора подсчитывается по формуле (6), в которую вставляются измеренные величины активностей без предварительного расчленения компонент.

При гамма-активационном анализе исследуемые образцы целлюлозы не меняют свойств, что позволяет проводить с ними дальнейшие исследования.

Чувствительность определения содержания фосфора и азота 0,5%. Максимальная относительная ошибка определения 5%.

Время, затрачиваемое на анализ при обработке результатов методом nomogramm [7] около 30 мин., при использовании метода наименьших квадратов [7] — около 1 часа, а при однокомпонентной активности 15 мин.

## Выводы

Разработана гамма-активационная методика определения содержания фосфора и азота в модифицированных препаратах целлюлозы. Пробу облучают на бетатроне в течение 5 мин. при максимальной энергии тормозного гамма-излучения 15 Мэв и мощности дозы 6000 р/мин. Измерение наведенной активности проводится на спектрометре совпадений, регистрирующем процесс аннигиляции позитронов. При двухкомпонентной наведенной активности для расчленения компонент по периодам полураспада используется метод наименьших квадратов или номограмм. Чувствительность методики определения фосфора и азота 0,5%. Максимальная относительная ошибка в определении содержания 5%. Время, затрачиваемое на анализ одной пробы, не более 30 мин.

Ташкентский государственный университет  
им. В. И. Ленина  
Научно-исследовательский институт  
химии и технологии  
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию  
8 IV 1969

## ЛИТЕРАТУРА

- Х. У. Усманов, Д. Акрамова, Б. З. Ганиев, И. Х. Хакимов, М. Юнусов, Сб. Структура и модификация хлопковой целлюлозы, изд-во ФАН АН УзбССР, 1966, вып. 3, стр. 108.
- А. Ю. Юлдашев, Р. В. Перлина, М. М. Садыков, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., 8, 231, 1966.
- У. М. Муратова, А. Ю. Юлдашев, Высокомолек. соед., Б10, 594, 1968.
- Л. А. Кульчицкий, Сб. Проблемы современной физики, Изд-во иностр. лит., 1957, № 6, стр. 7.
- А. К. Касымов, В. С. Масагутов, М. Хакимов, Докл. АН УзбССР, 1967, № 12, 16.
- Б. С. Джелепов, Л. К. Пекер, Схемы распада радиоактивных ядер  $A < 100$ , изд-во «Наука», 1966, стр. 87, 191.
- Е. Б. Бланков, Сб. Ядерная геофизика, Гостехиздат, 1959, стр. 170.

## APPLICATION OF $\gamma$ -ACTIVATION METHOD FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF NITROGEN AND PHOSPHOROUS IN THE MODIFIED CELLULOSE

*R. A. Miller, M. Khakimov, A. Yuldashev,  
U. M. Muratova, M. M. Sadykov, Kh. U. Usmanov*

### Summary

$\gamma$ -activation technique has been developed for determination of phosphorous and nitrogen in modified cellulose samples. The sample is irradiated on bethathrone for 5 min at maximum energy of the slowed  $\gamma$ -beam of 15 Mev and power rate 6000 rh/sec. Measurements of induced activity is carried out using process of positions annihilation. At two component induced activity the components are separated on the half — decay periods using the least squares method or nomogramms. The sensibility of the technique on nitrogen and phosphorous is 0,5%. The maximum error in determination is 5%, time of analysis is not more than 30 min on the sample.