

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

4615/2-80

22/9-80

18-80-407

Во Дак Банг, Ю.С.Замятнин, Чьонг Тхи Ан

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА
ПО РЕНТГЕНОВСКОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ ПАЛЛАДИЯ
НА ПУЧКЕ ТОРМОЗНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
МИКРОТРОНА

1980

Во Дак Банг, Замятнин Ю.С., Чыонг Тхи Ан 18-80-407

Метод определения серебра по рентгеновскому излучению палладия на пучке тормозного излучения микротрона

Предложен гамма-активационный метод определения содержания серебра, основанный на реакции $^{107}\text{Ag}(\gamma, n)^{106}\text{Ag}$ с последующей регистрацией рентгеновской K_{α} -линии палладия. Экспериментально показано, что с помощью развитой в работе методики удается снизить порог чувствительности по крайней мере на порядок по сравнению с другими активационными методами, осуществляемыми на микротроне с граничной энергией 16 МэВ. Он также превосходит по чувствительности рентгенофлуоресцентный метод анализа серебра примерно в три раза /при использовании в качестве источника возбуждения 600 мКи ^{241}Am /.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1980

Vo Dak Bang, Zamyatnin Yu.S., Truong Thi An 18-80-407

Silver Determination Method with Microtron Bremsstrahlung Based on Registration of Pd X-Ray

Gamma activation method of silver determination based upon reaction $^{107}\text{Ag}(\gamma, n)^{106}\text{Ag}$ and subsequent mea-

sure
show
in c
with
with
as e

Labo

co

В работе ^{1/} отмечалась перспективность и экономическая эффективность использования малогабаритного циклического ускорителя электронов - микротрона для массового радиоактивационного анализа элементов. Исследования показали, что при энергии электронов 16 МэВ и токе 30 мкА можно получить с помощью сложного уран-бериллиевого конвертора поток $2 \cdot 10^8$ н/см²с тепловых и 10^7 н/см²с резонансных нейтронов /с энергией 5 эВ/. Это давало возможность, например, проводить массовый анализ золота с порогом чувствительности 10^{-7} г/г и урана $10^{-6} - 10^{-7}$ г/г^{1/2}. Вместе с тем для ряда элементов порог чувствительности оставался высоким. В их числе находится сравнительно ценный элемент - серебро. Настоящая работа предпринята с целью исследования путей понижения порога чувствительности при его определении на микротроне МТ-17 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Рабочие характеристики ускорителя, при которых приводились эксперименты в данной работе, следующие: максимальная энергия электронов - 16 МэВ, средний ток пучка - 25 мкА, выход быстрых нейтронов - 10^{11} н/с, выход γ -квантов ~ 400 Р/мин.м. Для измерения γ -спектров использовался спектрометр с Ge(Li)-детектором объемом 25 см³ и анализатор "Титан", разработанный на основе микропроцессорной техники ^{3/}. Спектры рентгеновского излучения измерялись с помощью Si(Li)-детектора толщиной 4 мм и анализатора фирмы NOKIA типа LP-4840.

До настоящего времени в радиоактивационном анализе был широко распространен метод определения серебра по изотопу ^{110m}Ag /анализируемая γ -линия 658 кэВ/, получаемому облучением тепловыми ^{4/} и резонансными ^{5/} нейтронами, из реакции $^{109}\text{Ag}(n, \gamma)^{110m}\text{Ag}$. Хотя сечение этой реакции на тепловых нейтронах не мало: $3,2 \pm 0,4 \cdot 10^{-24}$ см² и резонансный интеграл ^{109}Ag также велик $1160 \cdot 10^{-24}$ см², но вследствие длительного периода полураспада /253 дня/ для получения высокой чувствительности его определения необходимо иметь значительный поток нейтронов. Так, в работе ^{4/} получен порог $3 \cdot 10^{-6}$ % /0,03 г/т/ при нейтронном потоке $5 \cdot 10^{18}$ н/см².с /облучение без Cd-экрана/, а в работе ^{5/} - $0,5 \pm 8$ г/т /в зависимости от содержания цинка/ при потоке 10^{18} н/см².с.

Проведенное нами облучение резонансными нейтронами /в графитовом замедлителе/ 10 мг серебра в течение 10 ч показало, что при времени измерения 30 мин и охлаждения 10 ч порог чув-

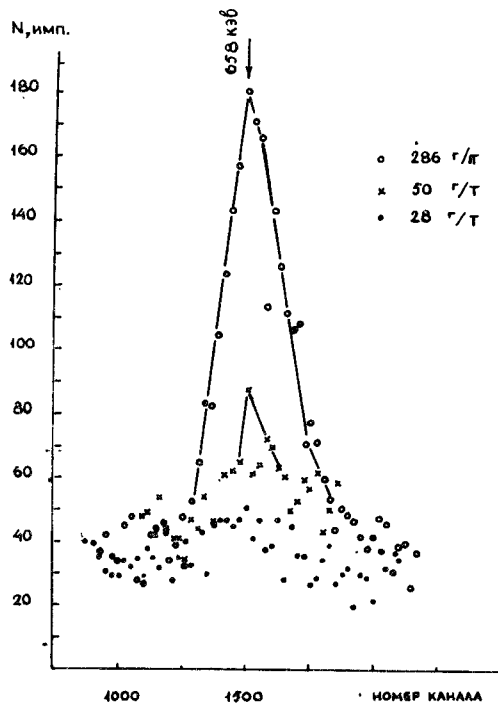


Рис. 1. Гамма-линия ^{110}Ag с энергией 658 кэВ для образцов породы с различным содержанием серебра; активация нейтронами.

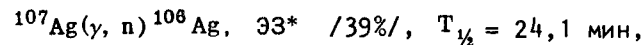
1 мин, охлаждения - 20 с и измерения - 1 мин. Рассчитанный порог чувствительности составил 20 г/т. На самом же деле порог гораздо выше, о чем свидетельствует гамма-спектр образца, содержащего 28 г/т, приведенный на том же рисунке. Результаты этого опыта позволяют сделать заключение и об использовании для определения содержания серебра другой реакции: $^{107}\text{Ag}(n, \gamma)^{108}\text{Ag}$. При сравнимом изотопном составе ^{107}Ag и ^{109}Ag сечение этой реакции $45 \pm 4 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ в 2,3 раза меньше, а период полураспада $2,42 \text{ мин}$ в 5,6 раза больше, причем наиболее интенсивная линия 632 кэВ находится почти в той же области энергии, что и у ^{110}Ag , но с меньшим квантовым выходом $1,7$ против $4,5\%$. Следовательно, предел обнаружения по этой реакции не должен быть лучше, чем по предыдущей.

ствительности его определения на микротроне МТ-17 / по критерию 3σ / составляет 17 г/т /навеска 50 г/. В случае реальных пород порог несколько больше и составляет 40-50 г/т, в зависимости от состава матрицы.

В аналитической практике используется также реакция $^{109}\text{Ag}(n, \gamma)^{110}\text{Ag}$ /сечение для тепловых нейтронов $105 \pm 15 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, $T_{1/2} = 24,5 \text{ с}$, анализируется линия 658 кэВ/. Как показывает практика, порог чувствительности анализа по этой реакции также высок из-за значительной короткоживущей активности основы, и зачастую приходится прибегать к радиохимическому выделению ^{110}Ag . На рис. 1 приведен участок спектра с линией 658 кэВ, полученный нами на упомянутом выше спектрометре для образцов реальной породы с различным содержанием серебра. Облучение также проводилось резонансными нейтронами на микротроне МТ-17. Время облучения -

Рассмотрим возможность определения серебра путем регистрации мягких γ -линий от изомеров ^{107m}Ag /линия 93,1 кэВ, квантовый выход 5%, $T_{1/2} = 44,3 \text{ с}$ / и ^{109m}Ag /линия 88 кэВ, квантовый выход 5%, $T_{1/2} = 39,2 \text{ с}$ /, получаемых в реакциях неупругого рассеяния γ -квантов. На рис. 2 приведен участок спектра с линиями 88 и 93,1 кэВ, полученный за 40 с измерения на Ge(Li) -детекторе. Спектр получен от 2 мг металлического серебра, облученных на γ -пучке микротрона в течение 2 мин, после 15-секундного охлаждения. На рисунке показан также участок спектра образца породы, содержащей 280 г/т серебра. Видно, что из-за сильного поглощения этих мягких γ -квантов, большого фона в низкоэнергетической области и малого сечений возбуждения изомеров γ -квантами получить низкий порог чувствительности не удается.

Предыдущее рассмотрение показывает, что с помощью микротрона на энергию 16 МэВ ни на нейтронном, ни на γ -пучке не удается получить изотоп с достаточно благоприятными характеристиками для высокочувствительного определения содержания серебра по γ -излучению. Следовательно, уменьшения порога чувствительности можно ожидать лишь на пути применения нетрадиционных методов. Одной из них является регистрация характеристического рентгеновского излучения, сопровождающего процесс электронного захвата или изомерного перехода активируемых ядер ^{107}Ag . Действительно, на γ -пучке с граничной энергией 16 МэВ могут происходить следующие реакции на серебре, приводящие к излучению рентгеновских лучей палладия:



* ЭЗ - электронный захват.

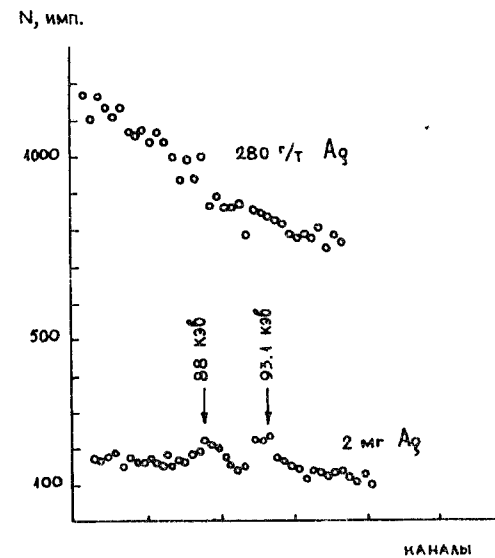
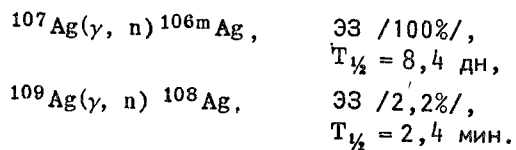


Рис. 2. Гамма-спектр чистого серебра и образца породы /280 г/т Ag / в области гамма-линий ^{109m}Ag /88 кэВ/ и ^{107m}Ag /93,1 кэВ/.



А в результате реакций возбуждения изомеров $^{107\text{m}}\text{Ag}$ и $^{109\text{m}}\text{Ag}$ происходит относительно сильное излучение рентгеновских лучей серебра, поскольку γ -излучения изомеров, как правило, сильно конвертированы /коэффициент внутренней конверсии для линии 93,1 кэВ $^{109\text{m}}\text{Ag}$ равен 9,1, а для линии 88 кэВ $^{107\text{m}}\text{Ag}$ - 10,9/.

С целью изучения возможности использования приведенных выше реакций для определения содержания серебра было проведено облучение образца чистого серебра /весом 10 мг/ на γ -пучке микротрона с последующей регистрацией его рентгеновского спектра на детекторе мягкого γ - и рентгеновского излучения. На рис.3 показан вид спектра, полученного в результате облучения образца в течение 3 мин, охлаждения на протяжении 65 с и измерения в течение 2 мин. При измерении был использован тонкий детектор из Ge-in фирмы ORTEC объемом 2,1 см³. Экстраполяция времени охлаждения к 2 с показывает, что активность насыщения K_{α} -линии серебра 22,1 кэВ составляет ~1500 имп./мг.

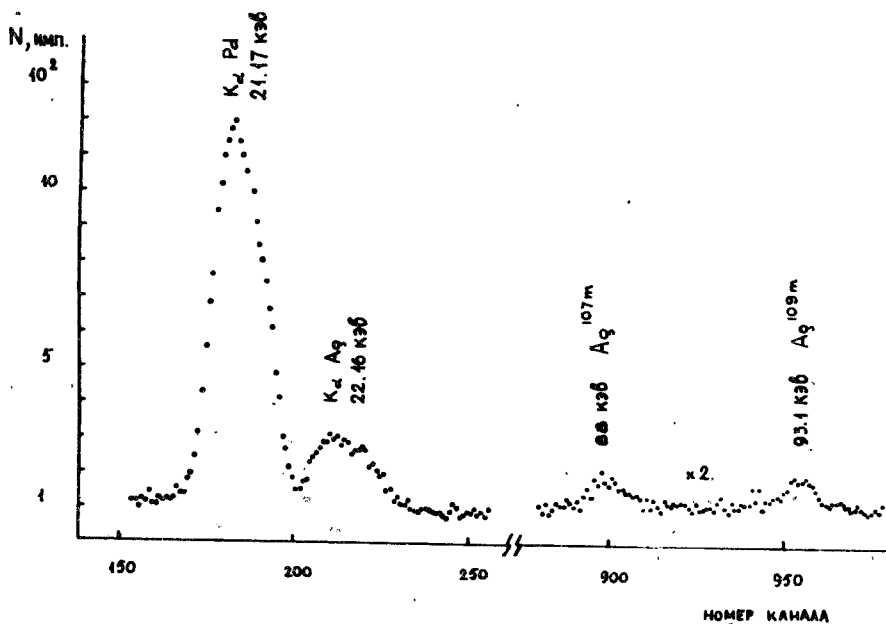


Рис.3. Спектр рентгеновского и гамма-излучений чистого серебра /10 мг/; активация гамма-квантами.

Хотя время активации и измерения были неоптимальными для изотопа ^{106}Ag , рассмотрение рис.3 позволяет сделать вывод о том, что чувствительность определения серебра по K_{α} -линии Pd - 21,17 кэВ значительно выше, чем по линиям 22,16 кэВ, 88 кэВ и 93,1 кэВ от изомеров $^{107\text{m}}\text{Ag}$ и $^{109\text{m}}\text{Ag}$, что обусловлено меньшим сечением их возбуждения γ -квантами по сравнению с сечением реакции (γ, n) .

Для выяснения возможностей методики определения серебра по рентгеновскому излучению ^{106}Pd были приготовлены образцы геологических пород весом 2-5 г / ϕ 20x10 мм/, в которых путем добавления известных количеств раствора AgNO_3 получены концентрации серебра от 5 до 85 г/т. После облучения на γ -пучке микротрона в течение 40 мин и трехминутного охлаждения измерялся рентгеновский спектр образцов. Время измерения: 10+15 мин с перерывом в 2 мин для вывода информации. Вид спектра образца, содержащего 24,4 г/т серебра, приведен на рис.4, на этом же рисунке /кружочками/ показан рентгеновский спектр образца, возбужденный тремя источниками ^{241}Am общей активностью в 600 мСi и измеренный в течение 20 мин на том же рентгеновском спектрометре /метод рентгенофлуоресцентного

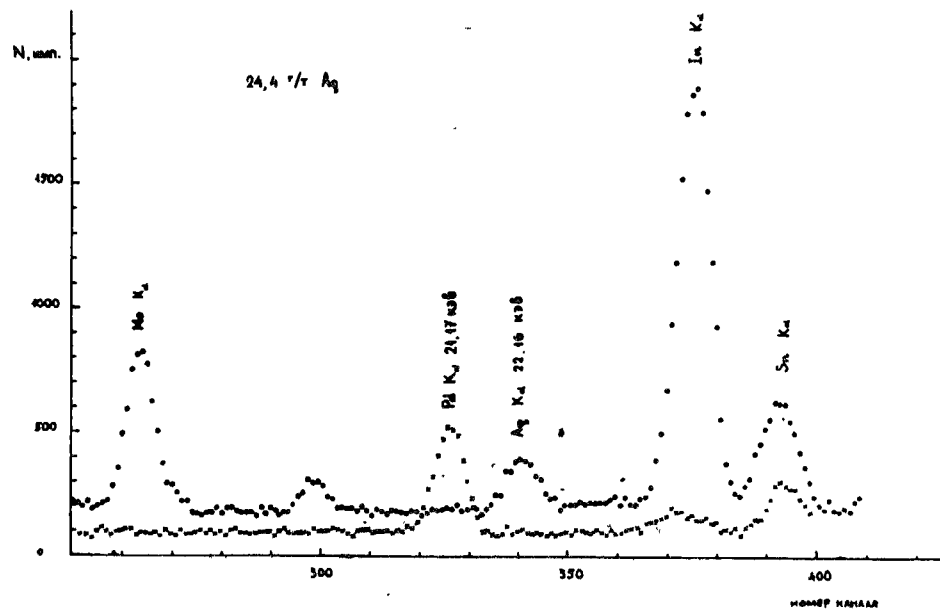


Рис.4. Спектр рентгеновского излучения образца породы с содержанием серебра 24 г/т; x - активация гамма-квантами; O - метод РФА.

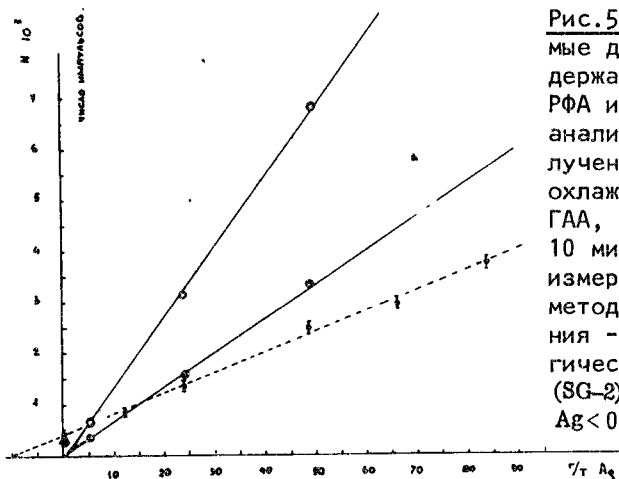
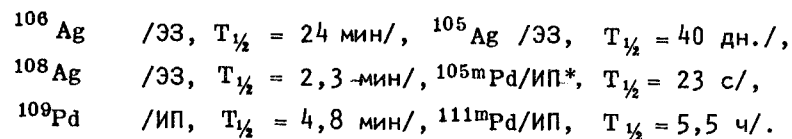


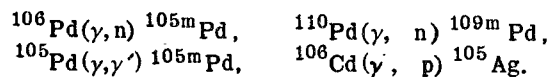
Рис. 5. Калибровочные прямые для определения содержания серебра методами РФА и γ -активационного анализа /ГАА/. Время облучения образцов - 40 мин, охлаждения - 3 мин: ● - ГАА, время измерения - 10 мин; ○ - ГАА, время измерения - 10 ÷ 15 мин; ◐ - метод РФА, время измерения - 20 мин; ▲ - геологический стандарт США (SG-2) ¹⁸⁷, содержание Ag < 0,1 г/т.

анализа/. Можно заметить, что спектр рентгеновской флуоресценции сложнее, он имеет больший фон из-за рассеянного излучения источника возбуждения. Сравнение отношений пик/фон показывает, что они выше для активированных образцов и увеличиваются быстрее с ростом концентрации серебра. Так, например, для образцов с содержанием 5; 24,4; 48,52 г/т это отношение равно соответственно 0,2; 0,3; 0,6 в случае рентгеновской флуоресценции и 0,3; 1,6; 2,8 в случае активации γ -квантами. Рассчитанный по критерию 3σ порог чувствительности /исходя из измерений спектров образцов 5 г/т и 24,4 г/т/ по активационной методике составляет 1-2 г/т. На рис. 5 приведены калибровочные графики для методов рентгенофлуоресцентного анализа и активации γ -квантами. При РФА рассеянное излучение возбуждает характеристическое излучение серебра, содержащегося в элементах конструкции детектора, поэтому калибровочная прямая не проходит через начало координат. В нашем случае это "фиктивное" содержание серебра соответствует 10 г/т. За вычетом этого содержания был рассчитан порог чувствительности для метода РФА, равный 5-6 г/т, что в 3-5 раз выше, чем для активационной методике. Наклон калибровочных прямых свидетельствует, что при разумном времени измерения /порядка 20-25 мин/ чувствительность активационной методике превышает чувствительность РФА примерно в 3 раза.

Рассмотрим вопрос о мешающих элементах при определении серебра данным методом. Очевидно, что это те изотопы, которые в результате реакций могут привести к образованию ядер, распадающихся с испусканием характеристического рентгеновского излучения Pd. Такими ядрами являются:



Можно указать следующие реакции на γ -пучке с граничной энергией 16 МэВ, приводящие к образованию этих ядер:



Видно, что соответствующим выбором режима облучения и выдержки можно избавиться практически от всех мешающих активностей. При больших содержаниях Pd, по-видимому, будет сказываться влияние 4,8-минутной активности $^{109\text{m}}\text{Pd}$. Аналогично обстоит дело с анализом реакций под действием быстрых нейтронов, испускаемых из тормозной мишени наряду с γ -излучением /в нашем случае - порядка 10^8 н/с на 4π /. Здесь наиболее мешающей реакцией является $^{106}\text{Cd}(n, p) \quad ^{106}\text{Ag}$. Сечение этой реакции, усредненное по спектру деления /каким в первом приближении является спектр фотонейтронов из вольфрамовой мишени/, равно 4,7 мбн, а содержание ^{106}Cd в естественной смеси

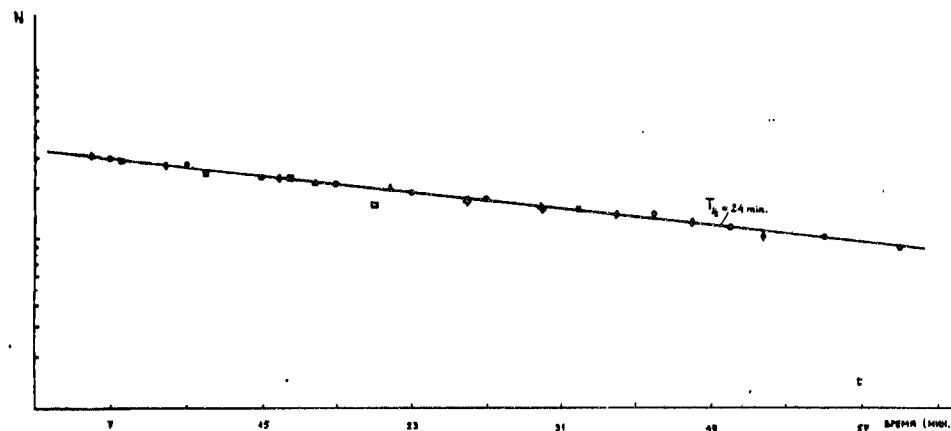


Рис. 6. Спад интенсивности K_{α} -линии Pd во времени. Данные для различных образцов нормированы к одной интенсивности: ◊ - чистое серебро, ○ - образец 116 г/т Ag, Δ - образец 322 г/т Ag, □ - образец 31 г/т.

* ИП - изомерный переход.

составляет лишь 1,215%. Следовательно, влияние этой активности пренебрежимо мало. Для идентификации линии $K_{\alpha}/21,171$ кэВ/спектров Pd нами был проведен специальный эксперимент по определению периода спада ее активности, результат которого /рис.6/ не оставляет сомнений в том, что в наших опытах отсутствует сколь-нибудь заметное влияние мешающих активностей.

Таким образом, в работе исследована возможность определения серебра на γ -пучке микротрона с 17 орбитами по реакции $^{107}\text{Ag}(\gamma, n)^{106}\text{Ag}$ с последующей регистрацией рентгеновского излучения Pd. Экспериментально показано, что предложенный метод по порогу чувствительности более чем на порядок превосходит все прочие методы, применяемые до настоящего времени на основе излучений микротрона МТ-17. Он также превосходит примерно в три раза метод РФА по порогу чувствительности. Кроме того, метод обладает достаточной экспрессностью, и используемая реакция имеет удобный период полураспада. Вместе с тем применение этой методики из-за сильного поглощения рентгеновского излучения в образцах предъявляет более жесткие требования к эталонированию при количественном анализе. При больших содержаниях палладия возможны неточности из-за образования изомера ^{109m}Pd .

В заключение авторы выражают благодарность Г.Н.Флерову за постановку задачи, В.Е.Жучко и Е.Л.Журавлевой за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров Г.Н., Выропаев В.Я. ОИЯИ, Р18-12147, Дубна, 1976.
2. Базаркина Т.В. и др. ОИЯИ, 18-12629; 18-12210, Дубна, 1979.
3. Глейбман Э.М., Жучко В.Е. ОИЯИ, Р10-80-61, Дубна, 1980.
4. Ваганов П.А. и др. Прикладная ядерная спектроскопия, вып.7. Атомиздат, М., 1977, с.294-299.
5. Бурмистров В.Р. и др. Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по активационному анализу, 10-12 мая 1972. "ФАН", Ташкент, 1972, с.77-78.
6. Горошков В.В., Смахтин Л.А., Сеницына Т.С. Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по активационному анализу, 10-12 мая 1972 года. "ФАН", Ташкент, 1972, с.222-223.
7. Weise H.P., Segebade Chr. J.Radioanal.Chem., 1977, v.37, p.195.
8. Descriptions and Analysis of Eight New USGS Rock Standards. Geological Survey Professional Paper 840, Washington, 1976.

Рукопись поступила в издательский отдел
11 июня 1980 года.