

e  
f

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

1645/2-81

30/11-81

18-80-836

Д.Рубио

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА  
В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ  
С УЧЕТОМ МАТРИЧНОГО ЭФФЕКТА

Направлено в журнал "Заводская лаборатория"

1980

Анализ серебра по характеристическому излучению с энергией  $E_2 = 22,2$  кэВ, возбуждаемому в геологических образцах изотопными источниками  $\gamma$ - и  $X$ -излучения, связан с некоторыми трудностями, обусловленными: а/ сильным влиянием поглощения характеристического излучения серебра в веществе пробы на выход излучения /матричный эффект/; б/ сложностью подбора подходящего источника первичного излучения для оптимального возбуждения характеристического излучения серебра; в/ возможным изменением количества импульсов в пике серебра и в пиках когерентного и некогерентного рассеянного излучения источника возбуждения с энергией  $E_1$  из-за наличия в образцах элементов с энергиями краев поглощения -  $E_K$ , находящимися в пределах  $E_2 \cdot E_K \leq E_1$ .

Так, при возбуждении характеристического излучения серебра / $E_2 = 22,2$  кэВ/ источником излучения с энергией  $E_1$ , близкой к  $E_2$ , например  $^{125}I$  /  $E_1 = 28,0$  кэВ/, и регистрации этого излучения Si(Li)-детектором появляется дополнительный вклад в фон энергетической области спектра, соответствующей линии серебра, поскольку эта линия расположена на спаде пика некогерентного рассеяния с энергией  $E_{\text{нр}} \approx 26$  кэВ<sup>1,2</sup>. При большой разнице между энергией возбуждения  $E_1$  и энергией характеристического излучения серебра  $E_2$ , например при возбуждении источником  $^{241}Am$  /  $E_1 = 59,6$  кэВ/, трудно учесть эффект поглощения излучения матрицей. В этом случае увеличивается также и влияние на пики серебра и рассеянных излучений со стороны элементов с энергией с краев поглощения излучения в интервале  $E_2 < E_K \leq E_1$ .

В работах<sup>3,4</sup> для рентгенофлуоресцентного анализа с Si(Li)-детектором были использованы двухступенчатые источники рентгеновского излучения /ДИРИ/. Эти источники позволяют устранить большинство указанных трудностей при анализе серебра в геологических образцах, но их общим недостатком является низкий выход вторичного излучения возбуждения<sup>5</sup>.

В работе<sup>6</sup> предлагается метод определения содержания серебра по рентгеновскому излучению палладия после активации образца на пучке тормозного излучения микротрона. Метод отличается высокой чувствительностью:  $1 \div 2 \cdot 10^{-4}$  %, но предъявляет жесткие требования к эталонированию для учета матричного эффекта.

Целью настоящей работы являлась разработка рентгенофлуоресцентного метода анализа /РФА/ серебра с чувствительностью  $\sim 10^{-4}$  %, учитывающего влияние матричного эффекта на результаты измерений.

Для решения поставленной задачи в качестве источника возбуждения использовался ДИРИ  $^{241}\text{Am} - \text{Ba}$ , разработанный на основе источников  $^{241}\text{Am}$  фирмы "Изотоп". Конструктивные решения, примененные в ДИРИ, позволили существенно увеличить выход вторичного излучения возбуждения по сравнению с выходом, получаемым в ДИРИ с кольцевым источником  $^{241}\text{Am}$ .

## ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ

Из формулы Блохина <sup>/7,8/</sup> следует, что оптимальная энергия  $E_1$  для возбуждения характеристического излучения серебра с энергией  $E_2 = 22,2$  кэВ должна быть близка к  $E_2$  и выше или равна энергии края поглощения серебра  $E_k = 25,5$  кэВ. Источник излучения  $^{125}\text{I}$  имеет энергию возбуждения  $E_1 = 28,0$  кэВ, но, как установлено в работах <sup>/1,2/</sup>, спад пика некогерентного рассеяния от излучения источника  $^{125}\text{I}$  дает вклад в фон под пиком серебра, что ограничивает использование этих источников при определении малых содержаний серебра.

Более подходящими энергиями  $E_1$  для возбуждения серебра являются энергии характеристических излучений цезия  $E_1 = 31,0$  кэВ и бария  $E_1 = 32,2$  кэВ. Вклад пиков некогерентного рассеяния этих излучений значительно меньше, чем при возбуждении источником  $^{125}\text{I}$ .

Применение ДИРИ с  $^{241}\text{Am}$  и вторичной бариевой мишенью позволяет использовать энергию характеристического излучения бария для возбуждения характеристического излучения серебра. При этом значение линейного коэффициента поглощения излучения бария в серебре является достаточным для решения поставленной задачи. Кроме того, при измерении характеристического излучения серебра и рассеянного излучения с энергией  $E_1 = 32,2$  кэВ легче удовлетворить условию относительно бесконечно толстого слоя пробы, чем в случае использования излучения возбуждения с энергией  $E_1 = 59,6$  кэВ. Для энергии  $E_1 = 32,2$  кэВ относительно толстый слой образца с  $Z_{эф} \approx 11$  примерно равен  $1 \text{ г/см}^2$ , что вполне возможно осуществить в реальных случаях.

В работах <sup>/8-10/</sup> установлена возможность определения зависимости между  $Z_{эф}$  пробы и интенсивностью когерентного -  $N_{кр}$  /имп/мин/ и некогерентного -  $N_{нкp}$  /имп/мин/ рассеянного излучения. Для установления такой связи можно исходить из зависимости дифференциальных сечений /по углу/ для когерентного  $d_{\sigma}^K$  и некогерентного  $d_{\sigma}^{НК}$  рассеяния от  $Z$ , которые имеют вид <sup>/9/</sup>:

$$d_a \sigma^K \approx Z^2 \exp\left(-\frac{E \sin \theta / 2}{Z^{1/3}}\right),$$

$$d_a \sigma^{\text{НК}} \approx Z \left[1 - \exp\left(-\frac{E \sin \theta / 2}{Z^{2/3}}\right)\right],$$

где  $E$  - энергия первичного излучения, и  $\theta$  - угол рассеяния.

Благодаря использованию энергии возбуждения  $E_1 = 32,2$  кэВ и малой разнице между энергиями  $E_2$  и  $E_1$ , можно установить экспериментальную зависимость между выходом характеристического излучения серебра  $I_{\text{ВЫХ}} / \text{имп/мин.}\%$  содер.  $\text{Ag}$  / и  $N_{\text{НКР}}$ , а следовательно, и  $Z_{\text{эф}}$ , т.е.

$$I_{\text{ВЫХ}} = f(N_{\text{НКР}}) = \phi(Z_{\text{эф}}). \quad /1/$$

В данной работе мы измеряли амплитуду пика некогерентного рассеяния -  $I_{\text{НКР}} / \text{имп/мин.}$ , так как это позволяет упростить процесс измерения и обработки результатов при достаточной точности определения  $I_{\text{НКР}}$ .

Для практического использования зависимости /1/ была построена калибровочная кривая, позволяющая по амплитуде пика некогерентного излучения  $I_{\text{НКР}}$  определить выход характеристического излучения серебра из пробы  $I_{\text{ВЫХ}}$  в зависимости от  $Z_{\text{эф}}$  образца. Значения  $I_{\text{ВЫХ}}$  определялись по формуле

$$I_{\text{ВЫХ}} = \frac{i_{\text{пэ}}}{C_{\text{Ag}} \cdot t}, \quad /2/$$

где  $i_{\text{пэ}}$  - количество импульсов в пике серебра спектра стандартной пробы при  $t$  мин измерения;  $C_{\text{Ag}}$  - содержание серебра в стандартной пробе.

Связь между  $I_{\text{НКР}}$  и  $Z_{\text{эф}}$  находилась путем использования различных комбинаций химических реактивов.  $Z_{\text{эф}}$  рассчитывается

по формуле /11/  $Z_{\text{эф}} = \sqrt[3]{\sum_{i=1}^n p_i Z_i^3}$ , где  $p_i$  - относительное весовое содержание  $Z$ -го элемента,  $n$  - число элементов в среде.

Для построения калибровочной кривой достаточно иметь в распоряжении 4-5 стандартных проб серебра с разными  $Z_{\text{эф}}$  матрицы.

Содержание серебра в пробах определяется по формуле

$$C_{\text{Ag}} = \frac{i_{\text{п}}}{I_{\text{ВЫХ}} \cdot t}, \quad /3/$$

где  $i_{\text{п}}$  - количество импульсов в пике при времени измерения  $t$ , а  $I_{\text{ВЫХ}}$  определяется по калибровочной кривой.

В случаях, когда в пробе существуют элементы с энергиями краев поглощения  $E_K$ , лежащие между  $E_2 < E_K \leq E_1$ , надо вво-

дить соответствующие поправки, учитывающие влияние излучений этих элементов на характеристическое излучение серебра и рассеянное излучение от первичного излучения с энергией  $E_1$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Блок-схема ДИРИ  $^{241}\text{Am}$ -Ва изображена на рис.1, где указаны основные элементы устройства. Измерения характеристического излучения проб проводились на 800-канальном анализаторе типа LP-4840 фирмы NOKIA с использованием Si(Li)-детектора с чувствительной площадью  $\approx 20 \text{ мм}^2$  и разрешением по  $K\alpha$ -линии  $\text{Mn}$   $\approx 240 \text{ эВ}$ . При исследовании был использован набор геологических образцов с разными матрицами и различным содержанием серебра /см. таблицу/. Содержание серебра в пробах предварительно было определено РФА с использованием внутреннего стандарта. Для анализа брались навески проб по 2-3 грамма, помещенные в пластмассовые боксы размером  $\phi = 20 \times 12 \text{ мм}^2$  с лавсановым дном толщиной 10 мкм.

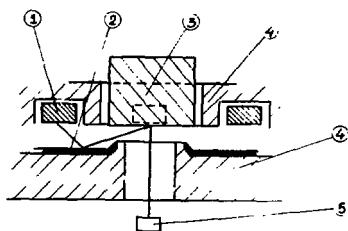


Рис.1. Блок-схема ДИРИ  $^{241}\text{Am}$ -Ва. 1 - источник  $^{241}\text{Am}$ , 2 - вторичная бариевая мишень, 3 - проба, 4 - свинцовая защита, 5 - Si(Li)-детектор.

Для оценки степени влияния матричного эффекта на результаты анализа серебра на рис.2 представлены спектры пиков серебра, полученные при измерениях синтетических проб с известными  $Z_{\text{эф}}$  и одинаковыми содержаниями серебра /0,004%/ при 20 мин измерения. В таблице приведены количественные результаты измерений /пробы с порядковым номером 15-20/. Видно, что  $I_{\text{вых}}$  уменьшается в 7,4 раза при увеличении  $Z_{\text{эф}}$  в 2,2 раза.

При анализе серебра в геологических образцах с разными  $Z_{\text{эф}}$  матричный эффект может быть учтен при помощи калибровочной кривой, приведенной на рис.3. Калибровочная кривая построена по результатам измерения проб, представленных в таблице. Содержание серебра определялось по формуле /3/.

Чувствительность метода /по критерию  $3\sqrt{I_{\text{фон}}}$  / в зависимости от матричного эффекта и при 30 мин. измерении приведена

Таблица

Результаты измерений геологических образцов с известными  
содержаниями серебра

п/н	Содержание серебра $C_{Ag} (10^{-4}\%)$	Относительная ошибка опреде- ления количест- ва импульсов в пике серебра (%)	Время измере- ния (мин.)	$I_{\text{вых}}$ (имп/мин.) $(10^{-4}\%)$	$Z_{\text{эф}}$ эф
1	5,2	14	30	2,18	-
2	8,5	6	30	4,26	-
3	9,5	10	30	2,61	-
4	10	13	30	0,97	-
5	14,7	6	30	2,88	-
6	21	6	30	1,85	-
7	32	2	30	2,60	-
8	39	3	20	5,35	-
9	49	4	20	1,16	-
10	60	3	20	1,57	-
11	75	2	15	3,50	-
12	75	2	15	4,82	-
13	80	3	15	1,28	-
14	150	2	10	4,37	-
15	40*	2	20	4,31	11,3
16	40*	2,5	20	3,24	15,3
17	40*	3,1	20	2,34	17,0
18	40*	3,8	20	1,46	18,6
19	40*	4,8	20	0,94	21,4
20	40*	6,9	20	0,78	25,1

\* Синтетические пробы.  
\* \* Расчетные данные.

на рис. 4. Как видно из рисунка для  $Z_{\text{эф}} = 11 \div 22$  а.е., чувстви-  
тельность плавно меняется в пределах  $1/1 \div 4/ \cdot 10^{-4} \%$ .

Относительные ошибки определения серебра в геологических  
пробах даны в таблице, из которой видно, что ошибки не превы-  
шают 14% в указанных пределах содержания серебра. Отметим,  
что относительная ошибка сильно зависит от  $Z_{\text{эф}}$  матрицы. Осо-  
бенно это наглядно видно для проб 15-20 с содержанием серебра  
 $40 \cdot 10^{-4} \%$ . В этом случае с увеличением  $Z_{\text{эф}}$  в  $\approx 2,2$  раза  
относительная ошибка возрастает в  $\approx 3,4$  раза.

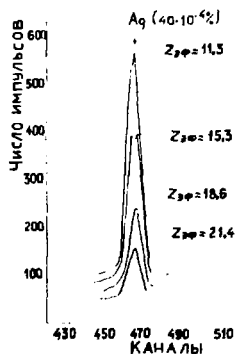


Рис. 2. Пики серебра в спектрах синтетических проб, полученные при возбуждении ДИРИ  $^{241}\text{Am-Ba}$ . Время измерения - 20 мин.

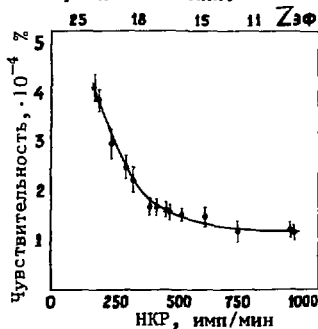


Рис. 4. Чувствительность анализа серебра в геологических пробах в зависимости от  $I_{\text{НКР}}$  и  $Z_{\text{эф}}$ . Время измерения - 30 мин.

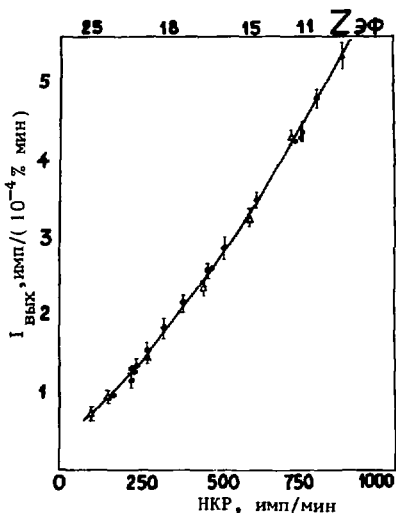


Рис. 3. Калибровочная кривая для учета матричного эффекта при анализе серебра в геологических образцах с разными  $Z_{\text{эф}}$ .

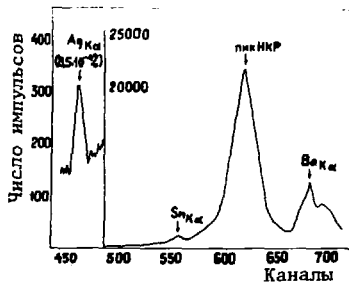


Рис. 5. Спектр геологического образца с содержанием серебра  $8,5 \cdot 10^{-4} \%$ . Время измерения - 30 мин.

На рис.5 представлен спектр геологического образца с содержанием серебра  $8,5 \cdot 10^{-4} \%$  и  $Z_{\gamma\text{ф}} \approx 11,2$  а.е., полученный при 30-минутном измерении. Относительная ошибка определения содержания серебра составила 6%.

Полученные данные показывают, что выход вторичного излучения источника ДИРИ  $^{241}\text{Am}-\text{Ba}$  является достаточным для решения поставленной задачи. В данном ДИРИ были использованы источники  $^{241}\text{Am}$  общей активностью 800 мКи. Эта активность может быть увеличена до  $1200 \div 1600$  мКи при практически полной радиационной безопасности. За счет этого выход вторичного излучения с энергией  $E_1 = 32,2$  кэВ должен увеличиться в  $1,2 \div 1,5$  раза, что приведет к сокращению времени измерений, либо увеличению точности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе предлагается методика анализа серебра в геологических образцах с учетом матричного эффекта.
2. Показано, что двухступенчатые источники рентгеновского излучения  $^{241}\text{Am}-\text{Ba}$  могут успешно применяться для этой цели.
3. Достигнутая чувствительность анализа серебра в геологических образцах с разными матрицами:  $1 \div 2 \cdot 10^{-4} \%$  для легких и средних матриц  $/Z_{\gamma\text{ф}} \approx 11 \div 17$  а.е./;  $2 \div 4 \cdot 10^{-4} \%$  для более тяжелых матриц  $/Z_{\gamma\text{ф}} \approx 17 \div 22$  а.е./ при 30-минутном измерении.

Автор глубоко признателен Г.Н.Флерову за постановку задачи и постоянный интерес к работе, Ю.С.Замятнину за обсуждение результатов и ценные замечания, Е.Л.Журавлевой и Х.Эстевесу за помощь в проведении экспериментов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Burkhalter P.G. *Analyt.Chem.*, 1971, vol.43, No.1, p.10.
2. Рубио Д., Журавлева Е.Л. ОИЯИ, 18-12854, Дубна, 1979.
3. Giqure R.D. *Analyt.Chem.*, 1968, vol.40, No.13, p.2075.
4. Shenberg S., Boazi M. *J.Radioanal.Chem.*, 1975, vol.27, p.457.
5. Вольдсет Р. Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения. Атомиздат, М., 1977.
6. Во Дак Банг, Замятнин Ю.С., Чыонг Тхи Ан. ОИЯИ, 18-80-407, Дубна, 1980.
7. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. Гос. изд. ТТЛ, М., 1953.
8. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, "Наука", М., 1969.



9. Плотников Р.И., Пшеничный Г.А. Флуоресцентный рентгено-радиометрический анализ. Атомиздат, М., 1973.
10. Мамиконян С.В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгено-радиометрического анализа. Атомиздат, М., 1976.
11. Леман Е.П. АЭ, 1969, т 27, вып.5, с. 474.

Рукопись поступила в издательский отдел  
22 декабря 1980 года.