

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

3013/82

28/vi-82

18-82-132

Д.Рубио, У.С.Салихбаев, Х.Эстевес

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА
В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ
С УЧЕТОМ МАТРИЧНОГО ЭФФЕКТА
ПО КОГЕРЕНТНОМУ РАССЕЯННОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ

Направлено в журнал "Заводская лаборатория"

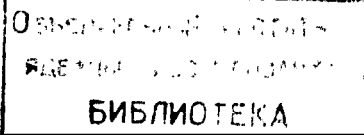
1982

Для рентгенофлуоресцентного анализа серебра в геологических образцах с учетом матричного эффекта по измерению некогерентного рассеянного излучения /НКР/ можно использовать ДИРИ - двухступенчатые источники рентгеновского излучения на основе ^{241}Am и вторичной мишени из бария $^{241}\text{Am} - \text{Ba} /1,2/$. Однако если в анализируемых пробах присутствуют Cd , In , Sn , Sb и их содержание выше определенных пределов, необходимо вводить поправки в значения выхода характеристического излучения серебра из пробы - $I_{\text{ВЫХ Ag}} / \text{имп.} / (\text{мин } \% \text{ содерж. Ag}) /$ и интенсивности пика некогерентного рассеяния - $I_{\text{НКР}} / \text{имп.} / \text{мин.} /$. Среди перечисленных выше мешающих элементов сурьма, имеющая характеристическое излучение с энергией $E_{K\alpha} = 26,4$ кэВ и $E_{K\beta 1} = 29,7$ кэВ, является наиболее неблагоприятным элементом, так как это излучение оптимально для возбуждения характеристического излучения серебра / $E_{K\alpha} = 22,2$ кэВ/, имеющего К-край поглощения $E_K = 25,5$ кэВ. Возбуждение $K\alpha$ -линии серебра характеристическим излучением сурьмы приводит к искажению пропорциональности между количеством серебра в пробе и интенсивностью излучения серебра, возбужденного излучением ДИРИ $^{241}\text{Am} - \text{Ba}$. Кроме того, $K\beta 1$ -линия сурьмы накладывается на пик некогерентного рассеяния излучения источника / $E_{\text{НКР}} \approx 29$ кэВ/.

В данной работе предлагается использовать величину пика когерентного рассеянного /КР/ излучения $I_{\text{КР}} / \text{имп.} / \text{мин.} /$ / $E_{\text{КР}} = 32,2$ кэВ/ для учета матричного эффекта при определении содержаний серебра и сурьмы в геологических образцах. При этом отпадает необходимость введения поправки на величину пика $I_{\text{НКР}}$, когда в пробах присутствуют мешающие элементы. Исследуется влияние различных содержаний сурьмы в пробах на выход характеристического излучения серебра и определяются соответствующие поправки для учета этого влияния.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА

В работах^{/3,4/} показана возможность установления зависимости между эффективным атомным номером пробы - $Z_{\text{эф}}$ и интенсивностью когерентного $N_{\text{КР}} / \text{имп.} / \text{мин.} /$ и некогерентного $N_{\text{НКР}} / \text{имп.} / \text{мин.} /$ рассеянных излучений. Так как выход характеристического излучения $I_{\text{ВЫХ}}$ зависит от $Z_{\text{эф}}$ пробы, а следовательно, от $N_{\text{КР}}$, можно для выхода $K\alpha$ -линии серебра написать следующую зависимость:



$$I_{\text{вых Ag}} = f(N_{\text{КР}}) = f_1(Z_{\text{эф}}). \quad /1/$$

При экспериментальном определении $N_{\text{КР}}$ целесообразно измерять амплитуду пика КР $I_{\text{КР}}$ /имп./мин/ или просуммировать все импульсы, входящие в пределы 1/4 высоты пика КР /около максимума пика/. В последнем случае уменьшается ошибка измерения и исключается влияние формы пика КР на значение $I_{\text{КР}}$ в зависимости

$$\text{от } Z_{\text{эф}} \text{ пробы. } Z_{\text{эф}} \text{ рассчитывается по формуле } /5/ \quad Z_{\text{эф}} = \sqrt[3]{\sum_{i=1}^n p_i Z_i^3}$$

где p_i - относительное весовое содержание i -го элемента, n - число элементов в пробе.

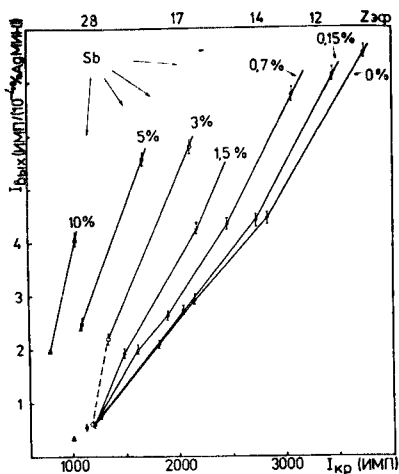
Для учета влияния содержания сурьмы в пробах на $I_{\text{вых Ag}}$ необходимо построить ряд кривых /1/ по данным, полученным при измерении образцов с различным содержанием сурьмы, различными $Z_{\text{эф}}$ и с постоянным содержанием серебра /см. рис.1/.

Определение сурьмы в образцах, когда ее содержание сравнительно мало /до ~0,15%/, производится при помощи зависимости $I_{\text{вых Sb}} = f(I_{\text{КР}})$, /2/

где $I_{\text{вых Sb}}$ - выход характеристического излучения сурьмы из пробы /имп./ (мин % содерж. Sb) / - см. рис.2. В случае, когда концентрация сурьмы в пробах находится в пределах от ~0,15% до ~1,5%, для оценки ее содержания лучше пользоваться кривыми, построенными по зависимости

$$I_{\text{Sb K}\alpha} / I_{\text{КР}} = f(I_{\text{КР}}), \quad /3/$$

где $I_{\text{Sb K}\alpha}$ - количество импульсов в пике $K\alpha$ - линии сурьмы /см. рис.3/.



При содержании сурьмы в образцах более ~1,5% нельзя использовать данную методику для ее определения, так как при этом из-за увеличения $Z_{\text{эф}}$ пробы нарушается зависимость /1/ между $N_{\text{КР}}(I_{\text{КР}})$ и $Z_{\text{эф}}$ /см. рис.3/.

Для построения кривых /2/ и /3/ используются результаты

Рис.1. Зависимость выхода характеристического излучения серебра от величины когерентного рассеяния для проб с различным содержанием сурьмы и постоянным содержанием серебра - 0,025%.

тех же измерений образцов, которые использовались для получения кривых /1/.

Зная $I_{\text{вых Sb}}$ и $I_{\text{вых Ag}}$, по простым и известным формулам можно рассчитать содержание сурьмы и серебра в образцах /2/.

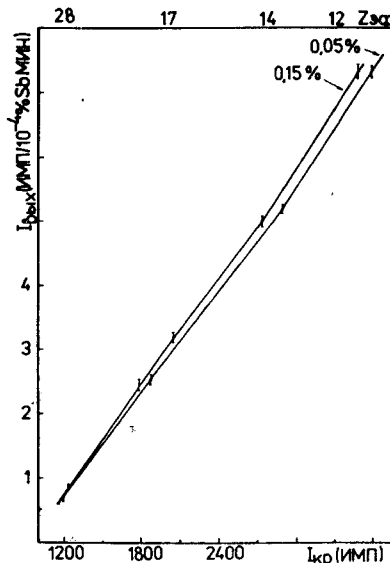


Рис.2. Кривые зависимости выхода характеристического излучения сурьмы от величины пика когерентного рассеяния для содержания сурьмы в пробах 0,05% и 0,15%.

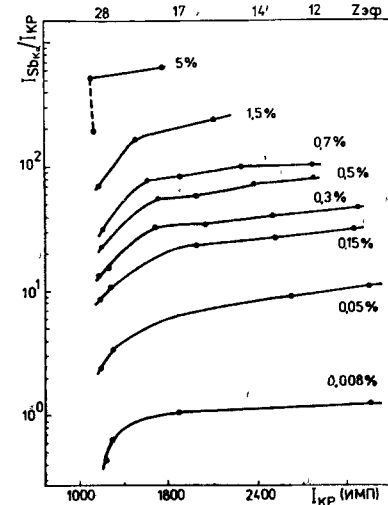


Рис.3. Зависимость отношения величины пика $K\alpha$ -линии сурьмы к величине пика когерентного рассеяния от величины пика когерентного рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе были исследованы 18 геологических образцов, содержащих серебро и сурьму /см. таблицу/. Предварительно рентгенофлуоресцентным методом при использовании метода внутреннего стандарта находилось содержание серебра в пробах. Содержание сурьмы было определено нейтронно-активационным методом с использованием нейтронов микротрона МТ-22 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Образцы весом 2,5 г облучались в течение пяти часов. Определение содержания сурьмы производилось по интенсивности линии с энергией 564 кэВ ^{122}Sb , получаемой в реакции $^{121}\text{Sb}(n, \gamma)^{122}\text{Sb}$. Измерения гамма-спектров проб производились Ge(Li) детектором объемом 35 см³ и анализатором АИ-4096. Время измерения проб - 3 ÷ 10 мин.

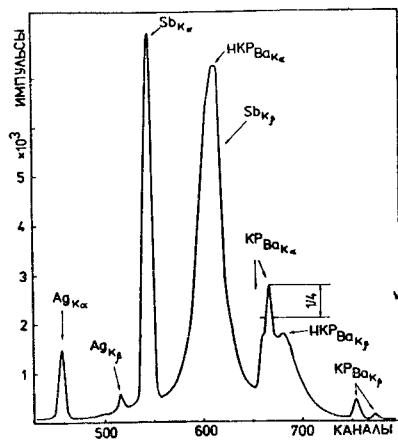


Рис.4. Спектр характеристического излучения стандартной пробы с содержанием серебра 0,025% и сурьмы 0,15%. Время измерения - 10 минут.

Для построения калибровочных кривых использовались 45 стандартных проб, приготовленных из различных химических реактивов и титрованных растворов серебра и сурьмы. Измерение характеристического излучения проб проводилось на 800-канальном анализаторе типа LP 4840 фирмы

“NOKIA” с использованием Si(Li) детектора с разрешением 240 эВ на K_{α} - линии Mn.

На рис.1 приведены калибровочные кривые зависимости выхода излучения серебра из пробы от величины пика когерентного рассеяния для проб с различным содержанием сурьмы и постоянным содержанием серебра /0,025%/.
 На рис.2 и 3 показаны кривые, построенные по зависимостям /2/ и /3/. Эти кривые используются для определения содержания сурьмы.

Из рисунков 1,2 и 3 следует, что данная методика определения серебра применима, когда $Z_{эф}$ проб ниже ~28 и содержание сурьмы не больше ~1,5%.

На рис.4 приведен характерный спектр пробы, содержащей сурьму и серебро. Указывается область пика КР /1/4 высоты пика/, которую можно использовать для определения $I_{КР}$.

В таблице приведены результаты рентгенофлуоресцентного анализа 18 геологических проб. Все образцы проанализированы с учетом матричного эффекта по НКР и КР. Как видно из таблицы, для определения количества серебра в пробах, в которых содержание сурьмы значительно /пробы 14, 16, 17 и 18/, надо использовать пик КР. Содержание серебра в пробе 8, определенное при использовании пика КР, получилось заниженным. Это можно объяснить присутствием значительного количества бария в пробе / ~0,3%/. Характеристическое излучение бария, возбужденное излучением ^{241}Am , попадающим в пробу через защиту источников, увеличивает величину $I_{КР}$, что приводит к занижению расчетного значения содержания серебра. В таких случаях надо увеличивать защиту между пробой и источниками ^{241}Am или использовать другую вторичную мишень. При анализе образцов с большим количеством серебра /пробы 16, 17, 18/ для уменьшения ошибки анализа необходимо использовать стандартные пробы с содержанием сереб-

Таблица

Результаты РФА серебра и сурьмы с учетом матричного эффекта по НКР и КР / 10^{-4} %/. Время измерения /5 ± 40/ минут

Проба	Ag по НКР	Ag по КР	Ag по BC*	Sb по КР	Sb по НАА
1	11,7±1	12,1±1,1	9,5±0,8	-	-
2	116±6	107±7	114±4	443±85	469±8
3	1,1±0,5	1,2±0,5	1,3±0,6	-	-
4	7,1±0,7	6,8±0,6	6,2±0,8	230±38	264±6
5	8,8±0,7	11±1	7,1±0,7	63±13	67±2
6	2,3±0,6	2±0,7	1,6±0,6	-	-
7	21±2	20,6±2	20±0,5	161±24	173±8
8	340±42	108	330±30	372	1140±20
9	9,7±0,9	12±1	8,4±0,6	113±20	112±7
10	14,3±1,2	17,9±1,4	13±0,6	-	-
11	3,8±0,8	3,4±0,8	3±0,5	20±6	28±2
12	46±4	52±5	45±2	57±10	62±5
13	296±22	308±24	310±14	689±75	746±15
14	72	95±6	100±10	~5000	4943±66
15	246±13	236±12	225±12	258±41	272±7
16	2096	3167±125	3350±60	~4900	4783±70
17	456	1660±73	1720±40	~15000	14285±82
18	1847	4680±443	4850±100	~15000	15257±85

* - внутренний стандарт

ра, близким к содержанию серебра в анализируемых пробах. Большие ошибки в определении количества сурьмы в пробах по пикам КР обусловлены тем, что пик K_{α} -линии сурьмы расположен на склоне пика НКР источника /рис.4/, что затрудняет определение площади пика сурьмы. Для уменьшения фона под пиком K_{α} -линии сурьмы можно использовать другую вторичную мишень, например из Се.

Пороги чувствительности анализа /по критерию $3\sqrt{I_{\text{фон}}}$ / составляют для сурьмы $\sim 0,0003\%$ и для серебра $\sim 0,0001\%$ в легких матрицах / $Z_{\text{эф}} \approx 11$ / при 30-минутной измерении. Точность определения содержания серебра и сурьмы указана в таблице.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика определения серебра в геологических образцах с учетом матричного эффекта по когерентному рассеянному излучению.
2. Разработана методика учета влияния содержания сурьмы на определение количества серебра в геологических образцах, когда содержание сурьмы ниже $\sim 1,5\%$ и $Z_{\text{эф}}$ пробы не больше ~ 28 .
3. Достигнуты пороги чувствительности анализа для серебра $\sim 0,0001\%$ и для сурьмы $\sim 0,0003\%$ в легких матрицах при 30-минутном измерении.

Авторы выражают благодарность академику Г.Н.Флерову за постоянный интерес к работе и профессору Ю.С.Замятину за обсуждение результатов и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рубио Д. ОИЯИ, 13-81-506, Дубна, 1981.
2. Рубио Д. ОИЯИ, 18-80-836, Дубна, 1980.
3. Лосев Н.Ф. Количественный рентгенофлуоресцентный анализ. "Наука", М., 1969.
4. Плотников Р.И., Пшеничный Г.А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. Атомиздат, М., 1973.
5. Леман Е.П. АЭ, 1969, т. 27, вып.5, с. 474.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 февраля 1982 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

Д1,2-9224	IV Международный семинар по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1975.	3 р. 60 к.
Д-9920	Труды Международной конференции по избранным вопросам структуры ядра. Дубна, 1976.	3 р. 50 к.
Д9-10500	Труды II Симпозиума по коллективным методам ускорения. Дубна, 1976.	2 р. 50 к.
Д2-10533	Труды X Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Баку, 1976.	3 р. 50 к.
Д13-11182	Труды IX Международного симпозиума по ядерной электронике. Варна, 1977.	5 р. 00 к.
Д17-11490	Труды Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1977.	6 р. 00 к.
Д6-11574	Сборник аннотаций XV совещания по ядерной спектроскопии и теории ядра. Дубна, 1978.	2 р. 50 к.
Д3-11787	Труды III Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1978.	3 р. 00 к.
Д13-11807	Труды III Международного совещания по пропорциональным и дрейфовым камерам. Дубна, 1978.	6 р. 00 к.
	Труды VI Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1978 /2 тома/	7 р. 40 к.
Д1,2-12036	Труды V Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1978	5 р. 00 к.
Д1,2-12450	Труды XII Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Приморско, НРБ, 1978.	3 р. 00 к.
	Труды VII Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц, Дубна, 1980 /2 тома/	8 р. 00 к.
Д11-80-13	Труды рабочего совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике, Дубна, 1979	3 р. 50 к.
Д4-80-271	Труды Международной конференции по проблемам нескольких тел в ядерной физике. Дубна, 1979.	3 р. 00 к.
Д4-80-385	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1980.	5 р. 00 к.
Д2-81-543	Труды VI Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1981	2 р. 50 к.
Д10,11-81-622	Труды Международного совещания по проблемам математического моделирования в ядерно-физических исследованиях. Дубна, 1980	2 р. 50 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Рубио Д., Салихбаев У.С., Эстевес Х. 18-82-132
Рентгенофлуоресцентное определение содержания серебра в геологических образцах с учетом матричного эффекта по когерентному рассеянному излучению

Предлагается рентгенофлуоресцентная методика определения содержания серебра в геологических образцах с учетом матричного эффекта по измерению когерентного рассеянного излучения. Разработанная методика применима для случаев, когда в образцах присутствует до ~1,5% сурьмы и эффективный атомный номер пробы не выше ~28. При определении содержания сурьмы в пробах учет матричного эффекта производится также по измерению когерентного рассеянного излучения. Применяются Si(Li) детектор и двухступенчатый источник рентгеновского излучения на основе четырех источников ^{241}Am общей активностью 800 мКи и бариевой вторичной мишени. Достигнуты пороги чувствительности анализа для серебра $\sim 10^{-4}\%$ и для сурьмы $\sim 3 \cdot 10^{-4}\%$ в легких матрицах при 30-минутном измерении пробы.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.
Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Rubio D., Salikhbaev U.S., Estevez J. 18-82-132
X-Ray Fluorescent Method for Determination of Silver Content in Geological Samples Taking into Account Matrix Effect by Measuring the Coherent Scattered Radiation

X-ray fluorescent method for analysis of silver in geological samples, which takes into account matrix effect by measuring the coherent scattered radiation in samples is proposed. The method can be used in those cases when the antimony content in samples is no higher than 1.5% and the effective atomic number is less than 28. In the antimony content determination in the samples the matrix effect is considered by measuring the coherent scattered radiation. Si(Li) semiconductor detector and radioisotope source-target assembly with four ^{241}Am sources of 800 mCi activity and barium target have been used for the measurements. Sensitivity thresholds of $\sim 10^{-4}\%$ for silver and $\sim 3 \cdot 10^{-4}\%$ for antimony have been achieved.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1982

Перевод О.С.Виноградовой.