

Р-823

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

18-84-24

РУБИО РАМИРЕС	УДК 539.122.03:
Дерби Сегундо	539.162.4:
	543.422.8

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА
РАДИОИЗОТОПНЫХ ИСТОЧНИКОВ
И МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА,
КОВАЛЬТА И НИКЕЛЯ
ПО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОМУ
РЕНТГЕНОВСКОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ**

Специальность 01.04.16 – физика атомного ядра
и элементарных частиц

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Дубна 1984

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

ЗАМЯТНИН
Юрий Сергеевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
старший научный сотрудник

БУРМИСТЕНКО
Юрий Николаевич

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник

ВАРВАРИЦА
Владислав Петрович

Ведущее научно-исследовательское учреждение:

Ленинградский Орден Ленина и Ордена Трудового Красного Знамени Государственный университет имени А.А.Жданова.

Защита диссертации состоится "5" *август* 1984 года в 15⁰⁰ час. на заседании Специализированного совета Д.047.01.05 при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (г.Дубна).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан "24" *02* 1984 года.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО
СОВЕТА

Ю.В.ТАРАН

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Среди ядерно-физических методов анализа за последние десять-двенадцать лет получили широкое развитие методы, основанные на процессах возбуждения и регистрации характеристического рентгеновского излучения элементов. Эти методы имеют еще неиспользованные возможности по чувствительности, точности и экспрессности определения содержания элементов в разных веществах, реализация которых может в дальнейшем удовлетворить растущие требования к этим параметрам. Для использования этих возможностей, в настоящее время интенсивно ведутся исследования и разработки новых и усовершенствования старых источников излучения (радиоизотопные источники, рентгеновские трубки; ускорители заряженных частиц), развитие детекторов рентгеновского излучения и анализирующих систем, разработки более совершенных методик определения элементов в разных веществах. Особенный интерес представляют исследования и разработки радиоизотопных источников и установок на их основе, поскольку такие установки могут быть широко использованы в промышленных и полевых условиях, благодаря их доступности, простоте и надежности в эксплуатации.

Цель работы. В данной работе ставилась цель проведения экспериментальных исследований, направленных на увеличение эффективности использования излучения радиоизотопных источников возбуждения характеристического рентгеновского излучения элементов и на разработку новых радиоизотопных источников с оптимальными энергиями возбуждения $K\alpha$ -линий кобальта, никеля и серебра. Конечной целью исследований являлась разработка высокочувствительных методик определения кобальта и никеля в кубинских железистых латеритах и серебра в геологических образцах по характеристическому рентгеновскому излучению.

Научная новизна и значимость работы. Новыми результатами, полученными в данной работе, являются следующие:

1. Получены новые экспериментальные данные при исследовании систем "источник-проба-детектор". Эти данные позволили осуществить выбор оптимальных систем для источников ^{241}Am , ^{125}I и ^{109}Cd при возбуждении характеристического рентгеновского излучения серебра, кобальта, никеля и других элементов.

2. Разработана и исследована новая компактная система "источник-проба-детектор" с гелиевой атмосферой для кольцевого источника ^{71}Ge , предназначенная для анализа содержания легких элементов от $\sim\text{Al}$ до Ni .

3. Впервые разработана методика изготовления кольцевых источников ^{71}Ge из двуокиси германия, предназначенных для определения со-

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

держания элементов по характеристическому рентгеновскому излучению.

4. Исследована и разработана новая конструкция двухступенчатого источника рентгеновского излучения на основе источников ^{241}Am и вторичных мишеней.

5. Разработана высокочувствительная методика определения серебра в геологических образцах по характеристическому рентгеновскому излучению с учетом матричного эффекта по некогерентному рассеянному излучению.

6. Разработана новая, простая, высокочувствительная методика определения никеля и кобальта в кубинских железистых латеритах по характеристическому рентгеновскому излучению с предварительной химической обработкой проб.

Полученные результаты по изучению характеристик систем "источник-проба-детектор", источников излучения ^{71}Ge и двухступенчатых источников рентгеновского излучения на основе ^{241}Am имеют существенное значение для выбора оптимальных параметров этих систем и источников.

Практическая ценность полученных результатов. Полученные данные могут быть использованы при выборе оптимальных условий возбуждения характеристического рентгеновского излучения элементов радиоизотопными источниками излучений. Разработанные и исследованные источники излучения позволяют расширить возможности проведения анализов элементов в широком диапазоне по Z . Методики определения серебра, кобальта и никеля могут найти применение при необходимости проведения высокочувствительного анализа содержания этих элементов в геологических образцах. Например, применение на Кубе высокочувствительных методик определения никеля и кобальта в железистых латеритах может дать большой экономический эффект, так как в этой стране существуют и эксплуатируются крупные месторождения железистых латеритов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на научных семинарах Научно-экспериментального отдела структуры ядра Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ, и на международных конференциях в Дубне (1981), Лейпциге (1982) и Дрездене (1983).

Публикации. Содержание работы опубликовано в 7 препринтах и сообщениях ОИЯИ, четырех статьях в журнале "Заводская Лаборатория", в трех докладах на конференциях, и в Бюллетене "Открытия изобретения"-Авторское свидетельство № 972351.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы. Содержит 119 страниц машинописного текста, 32 рисунка и библиографический список из 116 названий.

Содержание диссертации

Во введении подчеркивается актуальность темы, сформулирована основная цель работы, приведены основные результаты, полученные автором, и дано краткое содержание диссертации по главам.

Первая глава диссертации содержит литературный обзор методов возбуждения характеристического рентгеновского излучения элементов. Большое внимание уделяется источникам возбуждения, в том числе радиоизотопным источникам. Проанализирован вопрос их выбора для решения различных аналитических задач. Проведен сравнительный анализ возможностей, которые дают аналитические методы при использовании разных источников возбуждения (радиоизотопные источники, рентгеновские трубки, ускорители заряженных частиц).

Во второй главе представлены и проанализированы полученные результаты по оптимизации использования излучения от серийных кольцевых и цилиндрических радиоизотопных источников ^{241}Am , ^{125}I и ^{109}Cd при возбуждении характеристического рентгеновского излучения элементов пробы и их измерении $\text{Si}(\text{Li})$ -детектором [1,3-6]. В установках, предназначенных для возбуждения и регистрации характеристического рентгеновского излучения элементов пробы, важную роль играют конструкция и геометрия систем "источник-проба-детектор". В этих системах (рис.1,2,3) взаимодействие первичного излучения источников интенсив-

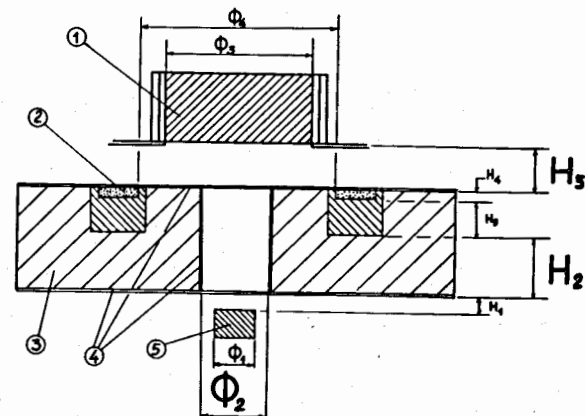


Рис.1. Система "источник-проба-детектор" для источников ^{241}Am .
1 - проба, 2 - источники ^{241}Am , 3 - свинцовая защита,
4 - облицовка из Cu , 5 - $\text{Si}(\text{Li})$ детектор.

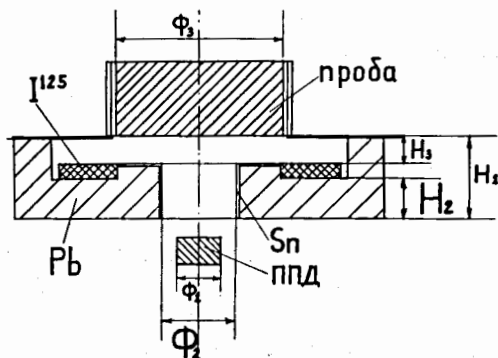


Рис.2. Общая схема системы "источник-проба-детектор" для кольцевого источника ^{125}I .

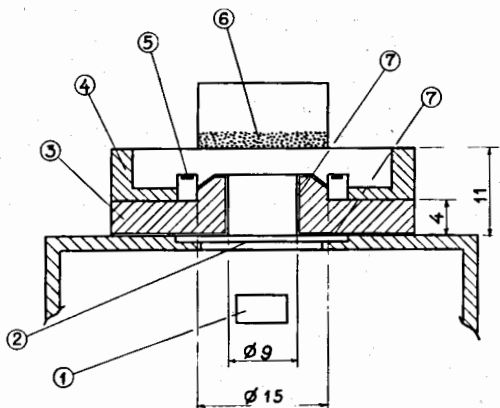


Рис.3. Система "источник ^{109}Cd - проба-детектор": 1 - Si(Li) детектор, 2 - бериллиевое окно, 3 - свинцовая защита, 4 - держатель из оргстекла, 5 - источник ^{109}Cd ($\emptyset 3 \times 3 \text{ мм}^2$), 6 - проба, 7 - облицовка из кадмия.

ностью I с элементами пробы и попадание вторичного излучения i -го элемента $I_{2,i}$ на поверхность детектора описываются выражением

$$I_{2,i} = K_1 K_2 C I, \quad (I)$$

где K_1 - доля излучения источников, попадающая на анализируемую пробу; K_2 - доля характеристического излучения элементов пробы, попадающая на детектор; C - коэффициент трансформации первичного излучения в флуоресцентное, который определяется из формулы Блохина [Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей, Гостехиздат, 1953].

Часть излучения $I_{2,i}$, регистрируемая детектором, соответствует количеству импульсов в пике

$$I_{п,i} = \epsilon_i I_{2,i}, \quad (2)$$

где ϵ_i - эффективность регистрации излучения i -го элемента.

Коэффициенты K_1 и K_2 зависят от геометрических параметров системы Φ_1 и H_1 (рис.1,2,3) и от потери интенсивности излучения за счет поглощения δ .

От значения K_1 и K_2 зависят, в значительной степени, выходные параметры установки: количество импульсов в пике - $I_{п}$ и соотношение сигнал/фон - $I_{п}/I_{ф}$. Отсюда следует, что для оптимального использования излучения источников возбуждения требовалось подобрать такие значения параметров системы Φ_1 , H_1 и δ , чтобы коэффициенты K_1 и K_2 в (I) принимали, по возможности, наибольшие значения. Из всех параметров (Φ_1 , H_1) для систем были найдены экспериментальные зависимости между значениями $I_{п}/I_{ф}$, $I_{п}$ и тремя параметрами: Φ_2 - внутренний диаметр коллиматора держателя источника и пробы, H_2 - высота

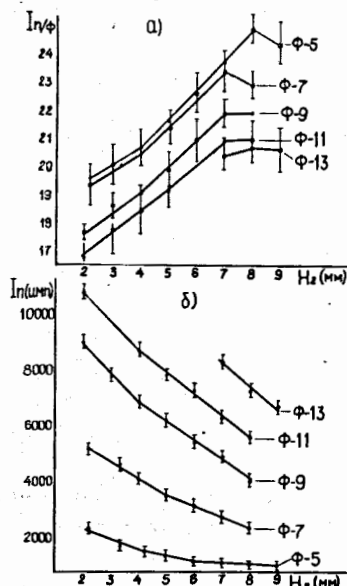


Рис.4. Зависимости $I_{п}/I_{ф} = f(H_2)$ и $I_{п} = f(H_2)$ при $\Phi_2 = \text{const.}$ для кольцевого источника ^{125}I .

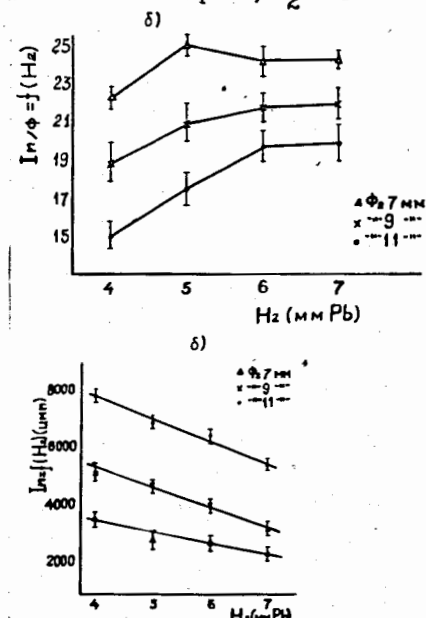


Рис.5. Зависимости $I_{п}/I_{ф} = f(H_2)$ и $I_{п} = f(H_2)$ при $\Phi_2 = \text{const.}$ для кольцевого источника ^{241}Am .

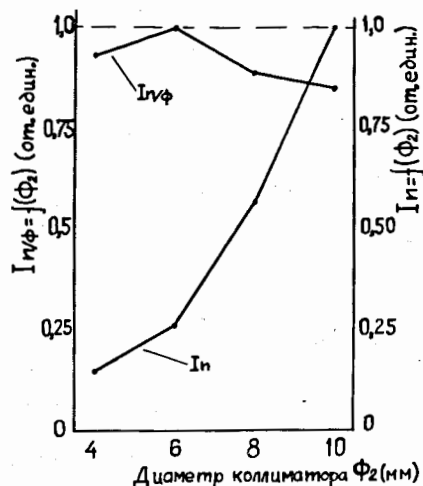


Рис. 6. Зависимости $I_{n\phi} / I_{\phi} = f(\Phi_2)$ и $I_n = f(\Phi_2)$ при лучшем соотношении $I_n / I_{\phi} = f(H_2)$ для цилиндрических источников ^{241}Am .

защиты источник-детектор и H_2 - высота проба-источник. Эти параметры имеют решающее значение для оптимального использования источников возбуждения вторичного излучения.

В работе сконструировано и исследовано более 100 различных систем для источников ^{241}Am , ^{125}I и ^{109}Cd . На рис. 4, 5, 6 представлены примеры полученных экспериментальных зависимостей для кольцевого источника ^{125}I и кольцевого и цилиндрических источников ^{241}Am . На основе полученных результатов можно установить критерии определения и определить оптимальные геометрические параметры систем "источник-проба-детектор" для эффективного использования излучения источников ^{241}Am , ^{125}I и ^{109}Cd . Были выбраны оптимальные системы для указанных радиоизотопных источников при возбуждении характеристического рентгеновского излучения серебра, никеля и кобальта в геологических образцах. Из рис. 6 видно, что однозначного решения при выборе оптимальных параметров систем "источник-проба-детектор" получить нельзя, так как при увеличении I_n соотношение I_n / I_{ϕ} ухудшается. Поэтому на основе полученных данных можно выбрать наилучшие условия для решения конкретной аналитической задачи или компромиссные условия для ряда задач.

В третьей главе приведены результаты работ, выполненных с целью получения источников излучения с наиболее подходящей энергией для возбуждения K α -линий кобальта, никеля и серебра в геологических образцах. Были разработаны и исследованы кольцевые источники

^{71}Ge и двухступенчатые источники рентгеновского излучения на основе ^{241}Am и вторичных мишеней из BaF_2 [I, 7-II].

Для достижения оптимального сечения возбуждения характеристического рентгеновского излучения никеля и кобальта был разработан и изготовлен радиоизотопный источник с энергией излучения несколько превышающий энергию K-края поглощения никеля ($E_{K\text{Ni}} = 8,4$ кэВ) со сравнительно моноэнергетическим спектром. Наиболее подходящим радиоизотопом для подготовки такого источника оказался ^{71}Ge , испускающий рентгеновское излучение K-линии Ga с энергией $E_{K\alpha\text{Ga}} = 9,3$ кэВ, имеющий период полураспада $T_{1/2} = 11,8$ дня и выход $= 41,5\%$.

Была разработана простая методика изготовления кольцевых источников ^{71}Ge на основе двуокиси германия и порошка металлического германия и подобрана оптимальная геометрия системы "источник-проба-детектор" для этих источников, а также проверена эффективность их использования для возбуждения характеристического рентгеновского излучения никеля, кобальта и других более легких элементов.

Радиоизотоп ^{71}Ge получался по реакции $^{70}\text{Ge}(n, \gamma)^{71}\text{Ge}$ при облучении германия в течение 40 часов потоком тепловых нейтронов интенсивностью $f \approx 10^{13}$ н/см² с. на реакторе ИТЭФ [7].

Германиевые мишени на алюминиевой подложке имели вид колец с внутренним и внешним диаметрами 13 и 18 мм соответственно (рис. 7) и изготовлялись как из порошка чистого металлического германия (вес 0,5 г), так и из двуокиси германия (0,72 г). Подложку и фольги для покрытия мишени изготовляли из особо-чистого алюминия.

Десять дней спустя после облучения, активность ^{71}Ge в кольцевом источнике составляла около 1,48 ГБк, а излучения других мешающих изотопов (^{75}Ge , ^{77}Ge и ^{79}As) не были обнаружены.

Источник ^{71}Ge помещался в систему "источник-проба-детектор" с проточной гелиевой атмосферой (рис. 7). Гелий поступал в систему через три капилляра с внутренним диаметром 1 мм при давлении близком к атмосферному и его расход составлял 8 л/ч. Расстояние от пробы до бериллиевого окна составляло 6,5 мм.

Пределы обнаружения (по критерию $3\sqrt{I_{\phi\text{фон}}}$), полученные при анализе элементов в легкой матрице с использованием ^{71}Ge и ^{109}Cd , приведены на рис. 8 и при 10-мин. измерении для никеля и кобальта составляют 0,0006 и 0,0008% соответственно. Из рис. 8 видно, что применение гелиевой атмосферы позволяет несколько улучшить пределы обнаружения элементов; от Si до K.

Задача подбора оптимальной энергии возбуждающего излучения может быть также решена путем использования двухступенчатых источников рентгеновского излучения (ДИРИ), которые, в принципе, позволяют

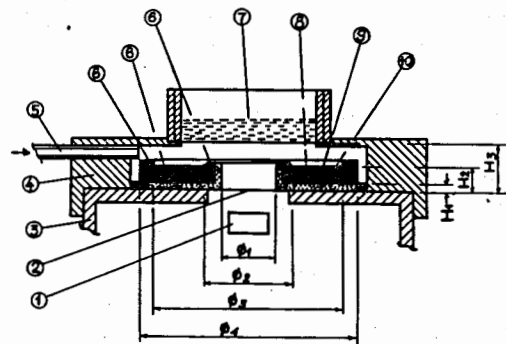


Рис.7. Схема кольцевого источника ^{71}Ge и система "источник-пробадетектор" с гелиевой атмосферой. 1 - Si(Li) детектор, 2 - бериллиевое окно, 3 - корпус детектора, 4 - держатель из оргстекла, 5 - капилляр с внутренним диаметром 1мм для подачи гелия в проточный объем, 6 - корпус кольцевого источника из чистого алюминия, 7 - ковчег для пробы из оргстекла, 8 - источник ^{71}Ge , 9 - алюминиевая фольга для покрытия ^{71}Ge , 10 - основание и коллиматор из свинца. $\Phi_1 = 8\text{мм}$, $\Phi_2 = 13\text{мм}$, $\Phi_3 = 28\text{мм}$, $\Phi_4 = 31\text{мм}$, $H_1 = 1\text{мм}$, $H_2 = 35\text{мм}$, $H_3 = 6,5\text{мм}$.

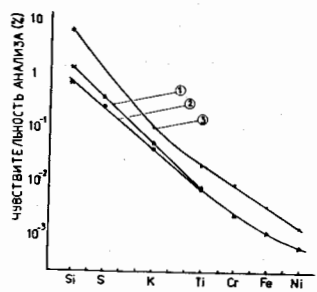


Рис.8. Кривые пределов обнаружения (чувствительность анализа) элементов в легкой матрице, полученные в различных условиях: 1 - источником ^{71}Ge (воздушная атмосфера) —▲—▲—▲; 2 - источником ^{71}Ge (гелиевая атмосфера) —□—□—□; 3 - ^{109}Cd (воздушная атмосфера) —●—●—●.

разрешать эту задачу, но как указывается в литературе, общим недостатком таких источников является низкий выход вторичного излучения возбуждения.

В данной работе нами разработана и исследована конструкция ДИРИ на основе серийных источников ^{241}Am фирмы "Изотоп" типа ИГИА-2 активностью 7,4ГБк каждый (рис.9) и вторичной мишени из бария и кадмия. Конструктивные решения, применяемые в работе, позволили существенно увеличить выход вторичного излучения возбуждения [9-11].

Взаимодействие первичного излучения источников интенсивностью I со вторичной мишенью можно описать формулой (1). В случае ДИРИ, часть потока вторичного характеристического излучения $I_{2,i}$ попадает на анализируемую пробу. При взаимодействии с пробой возникает характеристическое рентгеновское излучение элементов пробы. Часть этого излучения, попадающего на детектор, описывается формулой

$$I_{3,i} = K_1 K_2 K_3 C_1 C_2 I \quad (3)$$

или, с учетом (1),

$$I_{3,i} = K_3 C_2 I_{2,i}, \quad (4)$$

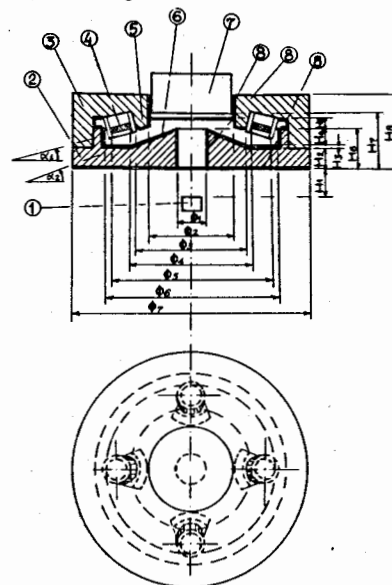


Рис.9. Конструкция двухступенчатого источника рентгеновского излучения на основе цилиндрических источников ^{241}Am . 1 - Si(Li) детектор, 2,3 - свинцовая защита, 4 - источник ^{241}Am , 5 - локальная защита источников, 6 - вторичная мишень, 7 - проба, 8 - облицовка (Cu+Al).

где K_3 доля характеристического излучения пробы, попадающего на детектор, C_2 - коэффициент, который определяется такими же параметрами, как и C_1 в (1), но со значениями, зависящими от физических характеристик элементов пробы и попадающего излучения $I_{z,i}$.

На выходе рентгенофлуоресцентной установки часть излучения, регистрируемая детектором, соответствует количеству импульсов в пике

$$I_{п,i} = \epsilon_i I_{z,i}, \quad (5)$$

где ϵ_i - эффективность регистрации излучения i -го элемента.

Обозначая в (3) $K_1 K_2 K_3 = K_4$ и $C_1 C_2 = C$ и заменяя в (5) $I_{z,i}$ его значением из (3), получим

$$I_{п,i} = \epsilon_i K C I. \quad (6)$$

Коэффициент K зависит от геометрических параметров ДИРИ (Φ_i, H_i, α_i) - рис.9 и от потери интенсивности излучения за счет поглощения δ :

$$K = f(\Phi_i, H_i, \alpha_i, \delta). \quad (7)$$

От значения K зависят, в значительной степени, выходные параметры установки: количество импульсов в пике $I_{п}$ и соотношение сигнал/фон - $I_{п}/I_{ф}$.

Геометрические параметры ДИРИ - Φ_i, H_i, α_i нами подобраны так, чтобы K в (6) принимало по возможности наибольшее значение. Для параметра α_i , исходя из расчетных и экспериментальных данных, были установлены оптимальные значения $\alpha_1 = 13 \pm 4^\circ$ и $\alpha_2 = 23 \pm 6^\circ$.

Корпус ДИРИ сконструирован из свинца. Для подавления L -лучей свинца, в тех случаях, когда это необходимо, использована облицовка медью и алюминием.

ДИРИ позволяет эффективно возбуждать характеристическое излучение серебра и других более легких элементов. С помощью разработанной установки получены пределы обнаружения серебра 0,0001-0,0004% при 30-минутном измерении (по критерию $3\sqrt{I_{фон}}$) (рис.11). Показано, что предлагаемые ДИРИ могут заменить дорогостоящие источники ^{109}Cd , ^{125}I и др. при анализе элементов от кальция до редких земель при их содержании от нескольких процентов ($Ca-Ti$) до тысячных долей процента (As, Rb, Mo, Ag и др.) при 10мин. измерении. Кроме того, возможность подбора в ДИРИ необходимой энергии возбуждения позволила разработать более эффективную методику анализа серебра.

В четвертой главе описаны разработанные методики анализа серебра в геологических образцах по характеристическому рентгеновскому излучению с учетом матричного эффекта по некогерентному рассеянному излучению, а также методики анализа кобальта и никеля из кубических же-

лезистых латеритов с предварительной химической обработкой проб [1,5,11-13].

При определении серебра в геологических образцах с разными матрицами (с разными эффективными атомными номерами - $Z_{эф}$) выход характеристического рентгеновского излучения на единичное содержание серебра сильно изменяется в зависимости от значения $Z_{эф}$. Также известно, что между $Z_{эф}$ пробы и интенсивностью когерентного - $N_{кр}$ (имп/мин) и некогерентного - $N_{НКР}$ (имп/мин) рассеянного излучения существует определенная связь. Для установления такой связи нужно исходить из зависимости дифференциальных сечений для когерентного и некогерентного рассеяния от Z .

Благодаря использованию для возбуждения характеристического излучения бария с энергией $E_I = 32,2$ кэВ и малой разнице между этой энергией и энергией характеристического излучения серебра, можно установить экспериментальную зависимость между выходом характеристического излучения серебра $I_{ВХ}$ (имп/(мин.% содер. Ag)) и выходом $N_{НКР}$, а следовательно, и $Z_{эф}$, т.е.

$$I_{ВХ} = f(N_{НКР}) = f(Z_{эф}). \quad (8)$$

Для практического использования зависимости (8) была построена калибровочная кривая (рис.10), позволяющая по амплитуде пика неко-

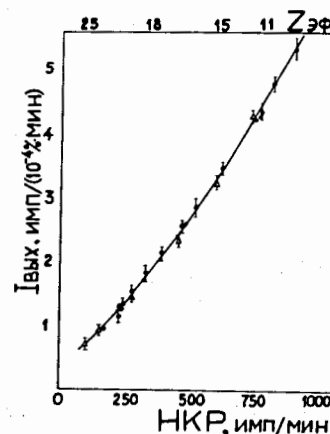


Рис.10. Калибровочная кривая для учета матричного эффекта при анализе серебра в геологических образцах с разными $Z_{эф}$.

герентного излучения $I_{НКР}$ определить выход характеристического излучения серебра из пробы $I_{ВХ}$ в зависимости от $Z_{эф}$ образца. Для построения калибровочной кривой достаточно иметь в распоряжении

4-5. стандартных проб серебра с разными $Z_{эф}$ матрицы.

Значения $I_{ВЫХ}$ для построения калибровочной кривой определяется по формуле

$$I_{ВЫХ} = \frac{i_{пэ}}{C_{Ag} \cdot t} \quad (9)$$

где $i_{пэ}$ - количество импульсов в пике серебра спектра стандартной пробы при t - минутном измерении; C_{Ag} - содержание серебра в стандартной пробе.

Содержание серебра в анализируемых пробах определяется по формуле

$$C_{Ag} = \frac{i_{п}}{I_{ВЫХ} \cdot t}$$

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

Пределы обнаружения серебра (по критерию $3 \sqrt{I_{фон}}$) в зависимости от $Z_{эф}$ приведены на рис. II. Как видно из рисунка, для $Z_{эф} \approx 11-22$ пределы обнаружения плавно меняются в пределах $(1-4) 10^{-4} \%$.

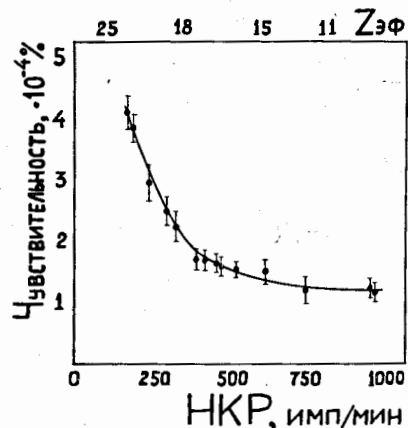


Рис. II. Пределы обнаружения (чувствительность) серебра в геологических пробах в зависимости от $I_{НКР}$ и $Z_{эф}$. Время измерения - 30 минут.

Относительные ошибки определения серебра при его содержании больше $10^{-3} \%$ не превышают 6%.

Железистые латериты обычно содержат следующие элементы:

Fe - от нескольких % до 60%, Co - до 1%, Ni, Cr и Mn - до 3%, Al - до 15%, Si и Mg - до 20%. Методом рентгенофлуоресцентного ана-

лиза невозможно определить содержание Co в железистых латеритах, так как интенсивный пик K_{β} - линии Fe с энергией $E_{K_{\beta}} = 7,05$ КэВ полностью перекрывает более слабый пик K_{α} - линии Co ($E_{K_{\alpha}} = 6,93$ КэВ) (рис. I2). Определение Ni по пику K_{α} - линии ($E_{K_{\alpha}} = 7,48$ КэВ) в значи-

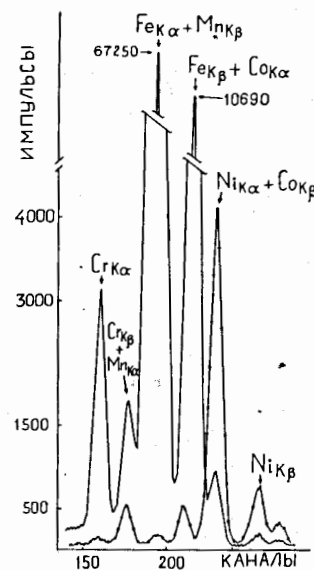


Рис. I2. Спектры пробы с содержанием Ni - 1,24%, Co - 0,237% и Fe - 52,2% сняты до химической переработки образца (—) и после его химической переработки (—●—●—).

тельной степени затруднено, так как из-за недостаточного разрешения Si(Li) - детектора на пик налагается высокоэнергетическая часть пика K_{β} - линии Fe. Кроме того, величина матричного эффекта сильно зависит от содержания в образце Fe. С учетом вышесказанного, было решено быстрым и простым химическим методом выделять Co и Ni на ионообменной смоле. Таким образом, нам удалось избавиться от сильно изменяющегося влияния K_{α} и K_{β} - линий Fe на K_{α} - линии Co и Ni, достигнуть низких порогов определения Co и Ni и увеличить надежность результатов.

Вскрытие образца весом 100 мг производилось концентрированной плавиковой кислотой. Ni и Co отделялись от сопутствующих элементов (Fe, Cr, Al и т.д.) с помощью катионно-обменной смолы. После сушки Ni и Co в 200 мг смолы пробы готовы для рентгенофлуоресцентного анализа. Процесс вскрытия пробы и ионообменного отделения Ni и Co занимает ~ 1,5 часа. Для оценки предельных возможностей рентгенофлуорес-

центного анализа по чувствительности были приготовлены 13 различных проб из 1 г образца. В некоторых пробах произведено отделение Ni от Co анионитом для устранения взаимного наложения пиков этих элементов при недостаточном разрешении детекторов.

Возбуждение характеристического излучения Ni и Co в работе проводилось с помощью 5 источников ^{109}Cd общей активностью 0,22 ГБк ($E_{\gamma} = 22,0$ кэВ) и кольцевого источника ^{71}Ge ($E_{\gamma} = 9,3$ кэВ).

На рис. 12 показаны спектры одной пробы, снятые до и после химической обработки образца. Пик Fe в смоле практически не виден. Пики Mn, Co и Ni хорошо выделяются. Особенно хорошо виден эффект поглощения характеристического излучения Ni в матрице исходной пробы.

Полученные результаты анализа Ni и Co в 17 образцах при использовании источников ^{109}Cd приведены в таблице. Для сравнения даны

Таблица. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа Ni и Co.

Образец	Содержание Ni %		Содержание Co %		Содержание Fe %
	РФА ^x	ХА ^{xx}	РФА	ХА	ХА
1	1,02±0,04	1,04	0,164±0,008	0,162	49,8
2	1,24±0,02	1,20	0,237±0,009	0,220	52,2
3	1,51±0,02	1,44	0,085±0,005	0,086	46,3
4	1,45±0,02	1,35	0,102±0,010	0,094	49,5
5	0,95±0,01	0,93	0,056±0,003	0,061	19,3
6	0,89±0,01	0,94	0,072±0,006	0,079	50,2
7	0,56±0,01	0,55	0,049±0,005	0,048	48,8
8	0,88±0,01	0,80	0,056±0,003	0,053	48,9
9	1,11±0,02	1,02	0,043±0,003	0,043	51,7
10	0,83±0,01	0,77	0,035±0,003	0,038	49,3
11	0,69±0,01	0,63	0,029±0,003	0,030	43,9
12	0,76±0,01	0,69	0,027±0,003	0,028	44,0
13	0,36±0,01	0,38	0,021±0,002	0,023	43,8
14	0,24±0,01	0,23	0,012±0,001	0,013	6,76
15	0,63±0,01	0,62	0,021±0,001	0,019	9,92
16	1,10±0,02	1,06	0,009±0,001	0,010	52,0
17	0,66±0,01	0,66	0,011±0,002	0,010	6,14

x - рентгенофлуоресцентный анализ
xx - химический анализ

результаты химического анализа Ni, Co и Fe. Как видно из таблицы, полученные результаты хорошо совпадают с результатами химического анализа. При корреляционном анализе результатов рентгенофлуоресцентного и химического анализа Ni и Co получены коэффициенты корреляции 0,998 и 0,995 соответственно. Точность анализа при содержании Ni 0,1% не хуже 10% и при содержании Co 0,001% не хуже 18%. Достигнуты пределы обнаружения (по критерию $3\sqrt{I_{\text{фон}}}$) для Ni - 0,0032% и для Co - 0,0045% при 3-минутном измерении и навесках исходного образца 100 мг. При выделении Co и Ni из 1 г железистых лагтеритов и с использованием ^{71}Ge предел обнаружения составляет $\sim 10^{-4}\%$.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы:

1. Исследованы и разработаны кольцевые источники ^{71}Ge . Показано, что эти источники можно изготавливать облучением двуокиси германия или порошка металлического германия в реакторах и что они более эффективно возбуждают характеристическое рентгеновское излучение Ni и других более легких элементов (от кремния до никеля), чем источники ^{109}Cd . Пределы обнаружения Ni и Co снижены в 2 раза по отношению к использованию ^{109}Cd .

2. Разработана и исследована конструкция двухступенчатого источника рентгеновского излучения на основе источников ^{241}Am ($T_{1/2} = 458$ лет) и вторичных мишеней. Это устройство позволяет эффективно возбуждать характеристическое рентгеновское излучение серебра и других элементов. Показано, что предлагаемая конструкция может заменить дорогостоящие источники ^{109}Cd ($T_{1/2} = 453$ дня) и ^{125}I ($T_{1/2} = 60$ дней) при анализе элементов от кальция до редких земель в пределах содержания от нескольких процентов (Ca-Ti) до тысячных долей процента (As, Rb, Mo, Ag и др.) при 10-минутном измерении.

3. Экспериментально исследованы и определены оптимальные геометрические параметры системы "источник-проба-детектор" для эффективного использования излучения от серийных кольцевых и цилиндрических источников ^{241}Am , ^{125}I , ^{109}Cd при рентгенофлуоресцентном анализе элементов с применением Si(Li) детектора.

4. Исследована и разработана компактная система "источник-проба-детектор" с гелиевой атмосферой для кольцевого источника ^{71}Ge .

5. Разработана высокочувствительная рентгенофлуоресцентная методика определения серебра с учетом матричного эффекта по некогерентному рассеянному излучению при использовании двухступенчатого

го источника рентгеновского излучения на основе источников ^{241}Am и Si(Li) - детектора. Достигнуты пределы обнаружения серебра в геологических образцах с разными матрицами $(1-2) \cdot 10^{-4}\%$ для легких и средних матриц - $Z_{\text{эф}} \approx 11-17$; $(2-4) \cdot 10^{-4}\%$ для более тяжелых матриц - $Z_{\text{эф}} \approx 17-22$ при 30-минутном измерении.

б. Разработан простой и высокочувствительный метод анализа Ni и Co в железистых латеритах с предварительным их выделением. Достигнуты пределы обнаружения для Ni и $\text{Co} \approx 0,0001\%$ при их выделении из Iг железистых латеритов и 20-минутном измерении. Для экспрессного анализа Ni и Co при их выделении из 100 мг железистых латеритов достигнуты пределы обнаружения для Ni и $\text{Co} \approx 0,004\%$ при 3-минутном измерении.

Результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Рубио Д. Рентгенофлуоресцентный анализ серебра, никеля и кобальта в геологических образцах. - В кн.: IV Совещание по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач (Дубна, 20-23 октября 1981 г.). - Дубна: Объед. ин-т ядерн. исслед.: П8-82-117, 1982, с. 178-185.

2. Belov A.G., Zhuchko V.E., Zamyatnin Yu.S., Teterov Yu.G., Rubio D. Development of the nuclear-physical methods of analysis at the Laboratory of nuclear reactions of the JINR. - In: "Radioisotope Application and Radiation Processing in Industry" ZfI-Mitteilugen Nr. 69, Central Institute of Isotope and Radiation Research Leipzig, 1983, p. 161 - 174.

3. Рубио Д. Выбор оптимальных держателей для источников ^{241}Am , используемых при рентгенофлуоресцентных методах анализа с полупроводниковыми детекторами. - Дубна, 1979. - II с. (Сообщение/Объед. ин-т ядерн. исслед.: И8-12853).

4. Рубио Д., Журавлева Е.Л. Выбор держателя кольцевого источника иода-125 для рентгенофлуоресцентного анализа. - Дубна, 1979, - II с. (Сообщение/Объед. ин-т ядерн. исслед.: И8-12854).

5. Рубио Д., Эстевес Х., Брухертсайфер Х. Определение содержания никеля и кобальта в железистых латеритах рентгенофлуоресцентным методом. - Дубна, 1982. - 7 с. (Препринт/Объед. ин-т ядерн. исслед.: И8-82-131).

6. Рубио Д., Эстевес Х., Брухертсайфер Х. Рентгенофлуоресцентное определение никеля и кобальта в железистых латеритах. - Заводская лаборатория, 1983, № 11, с. 39-40.

7. Рубио Д. Кольцевой источник ^{71}Ge для рентгенофлуоресцентного анализа. - Дубна, 1981. - 6 с. (Препринт/Объед. ин-т ядерн. исслед.: И8-81-505).

8. Рубио Д. Кольцевой источник ^{71}Ge для рентгенофлуоресцентного анализа. - Заводская лаборатория, 1983, № 4, с. 32-34.

9. Рубио Д. Двухступенчатые источники рентгеновского излучения на основе ^{241}Am для рентгенофлуоресцентного анализа. - Дубна, 1981. - 10 с. (Препринт/Объед. ин-т ядерн. исслед.: И8-81-506).

10. А. с. 972351 (СССР). Двухступенчатый источник рентгеновского излучения/Д. Рубио. - Оpubл. в Б.И., 1982, № 41.

11. Рубио Д. Рентгенофлуоресцентный метод определения содержания серебра в геологических образцах с учетом матричного эффекта. - Дубна, 1980. - 8 с. (Препринт/Объед. ин-т ядерн. исслед.: И8-80-836).

12. Рубио Д. Рентгенофлуоресцентное определение серебра в образцах с учетом матричного эффекта. - Заводская лаборатория, 1982, № 4, с. 27-29.

13. Рубио Д., Эстевес Х., Брухертсайфер Х. Высокочувствительные ядерно-физические методы анализа содержания Ni и Co в железистых латеритах с предварительной химической переработкой проб. - Дубна, 1982. - 10 с. (Препринт/Объед. ин-т ядерн. исслед.: И8-82-245).

Рукопись поступила в издательский отдел
18 января 1984 года.