

УДК 539.1.073 + 543.522

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЗОЛОТА В ОБ'ЄМНИХ ЗРАЗКАХ МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦІЙНОГО АНАЛІЗУ З ВИКОРИСТАННЯМ ІЗОТОПНОГО ДЖЕРЕЛА НЕЙТРОНІВ

^{1,2}Парлаг О.О., ^{1,2}Маслюк В.Т., ^{2,3}Сантоній Д.О., ³Бузаш В.М., ³Чундак С.Ю.

¹ Інститут електронної фізики Національної академії наук України,
88016 м. Ужгород, вул. Університетська, 21.

² ЗОФ АППБ "АВАЛЬ", 88000 м. Ужгород, вул. Театральна, 19.

³ Ужгородський національний університет, 88000 м. Ужгород, вул. Підгірна, 46.

ВСТУП

Золото (Au) – один з дорогоцінних металів, який є найбільш популярним матеріалом для ювелірних виробів у сучасному суспільстві. Найбільш важливими характеристиками золотих ювелірних виробів є їх чистота і колір. Колір золотих виробів залежить від наявності домішок (Ag – Cu – Zn – можливі і інш.) в них. Для експресного контролю вмісту Au в банківських злитках та ювелірних виробах широко застосовуються хімічний та електрохімічний методи аналізу [1]. Межа визначення цих методів становить 5.0×10^{-3} г та 1.5×10^{-2} г відповідно. Головний недолік цих методів полягає в можливості проведення аналізу лише для конкретних фіксованих точок досліджуваного зразка, а не по всій його площині.

Мета представленої роботи – оцінка точності, чутливості та необхідних часових інтервалів (часів активації, витримки та вимірів) для кількісного аналізу Au в зразках довільної форми в яких присутні домішки Ag, Cu та Zn методом нейтронно-активаційного аналізу з застосуванням ізотопного Pu- α -Be джерела.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для визначення вмісту Au у досліджуваних зразках використовувався метод неструктивного активаційного аналізу [2,3]. Аналіз проводилося відносним методом, тобто проводилася одночасна активація еталонних та досліджуваних (ювелірні вироби) зразків.

Вміст Au у об'єктах досліджень визначався по інтенсивності аналітичної гамма-лінії з енергією 412.0 кеВ ізотопу ^{198}Au – продукту реакції $^{197}\text{Au}(n_{th}, \gamma)^{198}\text{Au}$.

Період напіврозпаду вказаного ізотопу становить 64.704 години.

Експериментально визначувана величина в даному методі аналізу – це швидкість лічби імпульсів у піках повного поглинання (або інтенсивність), яка відповідає енергії аналітичної лінії ізотопу золота і яка залежить від маси Au у зразку та задається співвідношенням (1):

$$A = m_x \frac{0.6 \cdot f \sigma}{M} \times (1 - e^{-0.693 t_{act} / T(1/2)}) \times e^{-0.693 t_{cool} / T(1/2)} \quad (1)$$

A – інтенсивність аналітичної лінії досліджуваного елемента (розпадів/с), m_x – маса досліджуваного елемента (г), M – ізотопна розповсюдженість (%), f – нейтронний потік (нейтр./см²/с), σ – переріз активації (барн), t_{act} – час активації (с), t_{cool} – час охолодження (с), $T(1/2)$ – період напіврозпаду (с).

При відносних вимірах вміст (маса) досліджуваного елемента знаходиться згідно співвідношення (2):

$$m_x = \frac{A_{zp} m_{em}}{A_{em}} \quad (2)$$

де A_{zp} – інтенсивність аналітичної лінії зразка (розпадів/с), m_{em} – маса еталонного зразка (г), A_{em} – інтенсивність аналітичної лінії еталонного зразка (розпадів/с).

Для активації зразків використовувалося ізотопне Pu- α -Be джерело [4], нейтрони якого сповільнювалися до теплових

енергій за допомогою стандартних блоків „neutron-stop”. Вибір вказаного нейтронного джерела обумовлений наступними факторами [5-8]. В першу чергу тим, що вказане джерело має високий питомий і практично постійний по часу вихід нейтронів, оскільки період напіврозпаду ^{239}Pu дорівнює 2.43×10^4 рокам (вихід нейтронів за проміжок часу протягом 20 років зміниться тільки на $1.4 \times 10^{-1} \%$) [8]. Робота з ним проста, тому що його зовнішнє гамма-випромінювання (3.7 мР/год. на 1Кюрі або 1.7 мР/год. на 10^6 п/сек) низьке у порівнянні з іншими типами джерел [5-7,9], а його вартість значно нижче від інших типів, що робить його цілком доступним. Для визначення оптимального місця (положення) активації, проведено дослідження потоку теплових нейтронів в залежності від віддалі за допомогою In – фольг [10]. Із експериментально визначених потоків теплових нейтронів був отриманий оптимум в інтервалі віддалей 5 - 7 см від поверхні ампули джерела. Для досліджень використовувалися ювелірні вироби: кільце, фрагмент ланцюжка, кулон та банківський злиток, з відомою концентрацією Au. У якості еталонів використовувався набір з пластин квадратної та круглої форми з концентрацією Au від 50% до 99.95% в них. Маса золота в зразках знаходилася в межах від 0,01 г до 5 г.

Матеріал контейнерів, в яких проводилася активація та виміри досліджуваних зразків та еталонів, не впливав на величину значення похибки при визначенні вмісту Au.

Проведена оцінка оптимальних параметрів експериментальних досліджень (часових режимів активації, витримки і вимірів) зразків виходячи з ядерно-фізичних характеристик [13].

Для вимірів наведеної активності еталонних та досліджуваних зразків (ювелірних виробів) використовувався атестований сцинтиляційний гамма-спектрометр [11,12], що має роздільну здатність по лінії ^{137}Cs $\sim 6\%$. Гамма-спектрометричний комплекс складається з блока детектування БДЕГ 2-38СП2 з кристалом NaI(Tl) розміром 63х63 мм та фотоелектронного помножувача БЛБДЕГ2-23, високовольтного БЛБНВ3-05 та низьковольтного БН-13-1 джерел живлення, багатоканального аналізатору імпульсів АІ-

1024-95-05 з інтерфейсом – пристроєм узгодження з ЕОМ «Pentium-200».

Дрейф параметрів спектрометра по основних характеристиках (ефективність, роздільна здатність) не перевищував 1 %.

Фрагменти типових гамма-спектрів активованого еталонного зразка Au (маса золота в зразку = 0,251 г) при різних часах охолодження (1-ий спектр – 2,4 години; 2-ий – 94,0 годин та 3-ій – 142,1 години) і при однакових часах виміру представлені на рис.1.

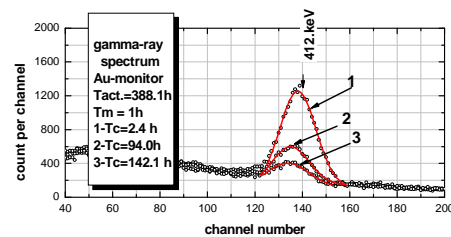


Рис.1. Типові гамма-спектри активованого еталонного зразка Au при різній тривалості охолодження.

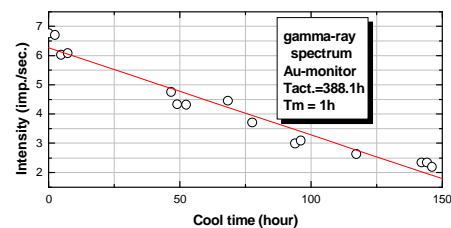


Рис.2. Залежність інтенсивності аналітичної гамма-лінії активованого еталонного зразка Au від часу охолодження.

На рис.2 для цього ж зразка приведена залежність інтенсивності його аналітичної гамма-лінії від часу охолодження. Час активації зразка становив 388,1 годин, що дорівнювало часу 6 періодам напіврозпаду утвореного в реакції ізотопу ^{198}Au . Час виміру становив 1 годину. Тривалість охолодження зразка приведена на рис.1. Чисельні значення статистичної похибки експериментальних точок, представлених на рисунках, не перевищують їх розмірів.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Активаційний коефіцієнт, який використовувався для знаходження вмісту Au

в зразках довільної форми, визначався з сукупності набутих експериментальних значень інтенсивності аналітичної гамма-лінії від маси еталонних зразків при заданих часових інтервалах методом найменших квадратів.

На рис.3 представлено залежність маси Au від інтенсивності аналітичної гамма-лінії та їх експериментальні значення.

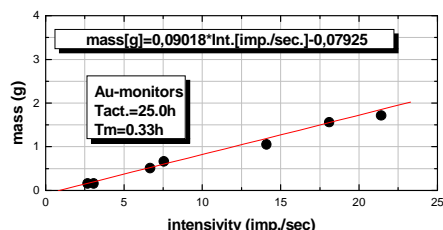


Рис. 3. Залежність маси Au від інтенсивності аналітичної гамма-лінії та їх експериментальні значення.

Особлива увага в даній роботі приділялася поправкам на геометричні чинники. Це обумовлено потребою в коректному порівнянні результатів аналізу для виробів різної геометричної форми та об'єму. Враховуючи необхідність отримання високої точності для вимірюваних величин активності проведено оцінку поправочного коефіцієнта при різних геометріях зразків та еталонів. Виходячи із умов вимірів, а саме різних геометричних розмірів еталонних джерел, які використовувалися, виникла необхідність розрахунку тієї частини гамма-випромінювання, яка попадає від них на детектор, тобто розрахунку ефективного тілесного кута захоплення гамма-випромінювання поверхнею детектора від джерела гамма-квантів. Проведені розрахунки для реальних геометричних розмірів детектора (радіус робочої поверхні – 32,1 мм, віддаль від робочої поверхні детектора до зразків – 1 мм) та досліджуваних зразків по робочій формулі [14]. Для розрахунку використовувався метод Сімпсона з точністю 12 десяткових значень.

Результати розрахунків геометричної поправки для досліджуваних зразків, які відрізнялися розмірами (радіусами) при різних віддаль до робочої поверхні детектора представлені на рис.4.

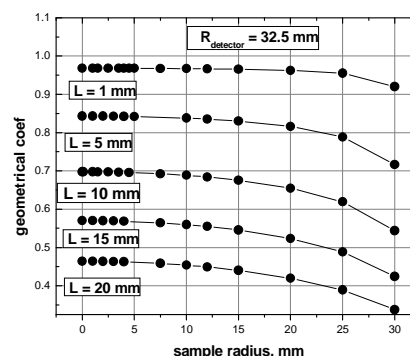


Рис. 4. Залежність значень геометричної поправки від радіусу випромінюючої поверхні джерела гамма-квантів при різних віддаль до ефективної поверхні детектора.

Поправка пов'язана з геометричними факторами згідно проведених розрахунків і експериментальних досліджень для зразків різної геометричної форми зразків не перевищувала ~ 3 %.

Умовами активації виключалася похибка, викликана впливом побічних ядерних реакцій утворення ізотопу, що ідентифікується [15]. Похибка, обумовлена неоднорідністю густини потоку теплових нейтронів внаслідок збурень, що вносяться сповільнювачем нейтронів і конструкційними матеріалами, а також самоекрануванням при проведенні аналізу – постійна [16]. Статистична похибка окремої серії вимірів обумовлена похибкою визначення активаційного коефіцієнту, яка в кожному конкретному випадку залежала від точності виміру інтенсивності піку повного поглинання аналітичної лінії, часових інтервалів та значень ядерно-фізичних констант, що використовували для розрахунку. Сумарна похибка кожного окремого визначення вмісту Au в зразках не перевищувала ~ 5 %.

ВИСНОВКИ

Запропоновано спосіб визначення вмісту Au у об'ємних зразках довільної форми методом нейтронно-активаційного аналізу з застосуванням ізотопного Pu- α -Be джерела. Визначенню Au не заважає наявність у зразках домішок елементів Ag, Cu та Zn.

Встановлені оптимальні часові параметри активації, охолодження та вимірів наведеної активності досліджуваних зразків при визначенні концентрації Au в них.

Даний спосіб дозволяє проводити неруйнівний контроль концентрації золота (проби) у ювелірних виробках і банківських злитках довільної форми по всьому їх об'єму та для широкого вагового діапазону. Точність визначення Au при використаних параметрах проведення аналізу становить $\sim 1.0 \times 10^{-3}$ г.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kurtoglu A., Beri Tugrul A. Gold analysis by the gamma absorption technique. // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2003. – V. 58, N 5. – P. – .
2. M.D. Glascock An overview of neutron activation analysis. 2000. http://www.missouri.edu/~glascock/naa_over.html
3. Вязников Е.П., Глассон В.В. Возможности определения незначительных содержаний золота нейтронным активационным анализом с использованием ампульных Po-Be источников нейтронов. В кн.: Геофизические исследования при решении геологических задач в Восточной Сибири. – В. 3. – М. – 1964. – С. 232 – 237.
4. Источники нейтронов радионуклидные закрытые на основе плутония-238-бериллия. ГОСТ 26847-86. Стандарты НТЦ РАДЭК. 2005. www.radek.ru/standart.html
5. Бурмистенко Ю.Н., Замятин Ю.С., Тетерев Ю.Г. Установка для нейтронно-активационного анализа с мощным сурьяно-бериллиевым источником нейтронов. // Препринт ОИЯИ 18-81-171. – 1981. – С. 1 – 7.
6. Матальгина Ж.И., Феоктистов Ю.В., Штань А.С. Оценка производительности анализов на золото при групповом облучении геологических проб с ^{252}Cf источником нейтронов. // *Вопросы атомной науки и техники*. – Сер. Радиационная техника. – 1983. – Т. 25. – В. 1. – С. 152.
7. Импульсный нейтронный генератор на вакуумной трубке для аппаратуры активационного анализа. В сб.: Нейтронные генераторы. ВНИИА. 2005. <http://vniia.ru/ng/aktanaliz.html>
8. Vega-Carrillo HR, Manzanares-Acuna E, Becerra-Ferreiro AM, Carrillo-Nunez A. Neutron and gamma-ray spectra of $^{239}\text{Pu-Be}$ and $^{241}\text{Am-Be}$. // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2002. – V. 57, N 2. – P. 167 – 170.
9. Алексеев А.Г., Кирякова Н.В., Крючков В.П. и др. // Метрологические вопросы использования индивидуальных дозиметров нейтронов ДВН-А-01 и ДВГН-01. Препринт ИФВЭ 2004–14 – ОРИ (Протвино) – С. 16.
10. Neutron Activation of Indium. Chemistry 322L Manual – P. 74 – 82. (322lmnaa.pdf)
11. Gamma Ray Spectroscopy with NaI(Tl) and Ge(Li) Detectors. // Department of Physics Middlebury College, Middlebury, VT 05753. <http://cat.middlebury.edu/~PHManual/gamma.html>
12. Dallimore M., Crossingham G., Ramsden D. High-resolution Scintillation Spectrometers for Neutron-activation Analysis. <http://www.symetrica.com/N26-58.pdf>
13. Heath R.L. Scintillation Spectrometry. Gamma-ray spectrum catalogue. New version of 2nd edition compilation of gamma-ray spectra and relation nuclear decay data. Volume 1 and 2. Gamma-ray spectrometry centr. Idalgo National & Environmental Laboratory. Rev. electronic update: February 1997. 22naicat.pdf
14. Шевченко И.Н., Даниленко А.И. // В кн.: Природная радиоактивность растений, животных и человека. – Киев: Наук. думка, – 1989. – С. 32 – 37.
15. Пономарчук В.А., Пархоменко В.С., Шипицин Ю.Г. и др. Погрешности на этапе измерения и обработки спектров в инструментальном нейтронно-активационном анализе. // В кн.: Спектрометрические методы анализа в геохимии. – Новосибирск. – 1980. – С. 5 – 18.
16. Tustanovsky V.T. Estimation of of activation analysis accuracy and sensitivity // М.: Atomizdat, 1976, – P. 192.

DETERMINATION OF THE GOLD CONTENT IN THE BULK SAMPLES BY NEUTRON-ACTIVATION ANALYSIS WITH HELP THE ISOTOPIC NEUTRON SOURCES

Parlag O.O., Maslyuk V.T., Santoniy D.O., Buzash V.M., Chyndak S.Yu.

The accuracy, sensitivity and essential time slots (activation time, exposure and measurements) have been estimated to the quantitative analysis of the Au in arbitrary shape samples with the Ag, Cu and Zn dirt by the neutron activation method with help the Pu- α -Be isotopic sources.