

УДК 543.522

## ВИЗНАЧЕННЯ АРСЕНУ В ЗРАЗКАХ МУЖІВСЬКОГО ПОЛІМЕТАЛІЧНОГО РОДОВИЩА МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦІЙНОГО АНАЛІЗУ

Стець М.В.<sup>1</sup>, Стець М.М.<sup>1</sup>, Бузаш В.М.<sup>2</sup>, Базель Я.Р.<sup>2</sup>, Бриков О.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут електронної фізики Національної академії наук України, м. Ужгород

<sup>2</sup>Ужгородський національний університет, м. Ужгород

Тема роботи пов'язана із розглядом декількох цікавих проблем.

1) Арсен As, як відомо є геохімічним супутником та індикатором інших хімічних елементів, зокрема Au та Ag [1-5,8]. Геохімічні (парагенетичні) асоціації As з іншими хімічними елементами є важливим критерієм при пошуку корисних копалин.

2) В процесі переробки руд відбувається накопичення великої кількості переробленої сировини, котра знаходиться у відповідних сховищах, як правило відкритих. Так чи інакше, ймовірність техногенного навантаження на довкілля зростає.

3) Арсен та його сполуки токсичні, не дивлячись на його біологічну та біохімічну функцію [9]

4) Поліметалічні руди, до котрих відносяться і Мужіївські золотоносні руди [1], є цікавим аналітичним об'єктом. Багатоелементність зразків поліметалічних руд потребує використання методик, котрі, відповідно можуть здійснювати багатоелементний аналіз. До таких методик відносять і ядерно-фізичні методи аналізу, зокрема, нейтронно-активаційний аналіз (НАА) [7,8].

5) При розробці методів НАА з використанням прискорювачів електронів, зокрема, мікротрону виникає ціла низка проблем, причиною котрих є саме "багатоелементність" активаційних методик – ініціалізація ядерних реакцій на практично всіх нуклідах, що входять в природні суміші, та наведена гамма – активність із складними спектрами, котрі реєструються сучасними напівпровідниковим детекторами, призводить до надмірної кількості інформації, тобто до інформаційного шуму. Цей шум (що отримав в прикладній гамма – спектрометрії назву

"інтерференції"), є джерелом цілої низки, як систематичних, так і випадкових похибок.

В певній мірі частини цих проблем розглядалась в [12], де було виконано аналіз аналітичних можливостей активаційних методик для визначення вмісту Au і Ag в зразках Мужіївського родовища. Одним із хімічних елементів, котрі є носіями інформаційного шуму для визначення Au і Ag, є As, аналіз якого ми і розглянемо нижче.

### Експериментальна частина

Експеримент виконано в ІЕФ НАНУ. Опромінення здійснено на мікротроні М-30: енергія прискорених електронів  $E_e=18$  МеВ, середній струм прискорених електронів  $I_{sr}=6$  мкА. Для отримання фотонейтронів з прискорених електронів використано складний Та – Ве – Рb – конвертор, котрий був оточений в 4 $\pi$ -геометрії поліетиленовим сповільнювачем. У проміжку між конвертором та сповільнювачем були розташовані досліджувані зразки (зразки Мужіївського золоторудного родовища. Завважимо, що попередня підготовка (подрібнення та гомогенізація) не здійснювалась.), та зразки еталонів. В їх якості було використано зразки металічного аурума та азотнокислого аргентуму, які були розміщено в піску. Тривалість опромінення – 3 години. Вимірювання наведеної гамма - активності зразків руд та еталонів здійснено на  $\gamma$ -спектрометричному комплексі, куди входить напівпровідниковий Ge (Li) – детектор ДГДК 100 В, багатоканальний амплітудний аналізатор НТА – 512 В. Всього було отримано біля 50 апаратурних гамма - спектрів (АГС) опромінених для оцінки їх елементного складу. Фрагменти АГС приведено на рис.1.

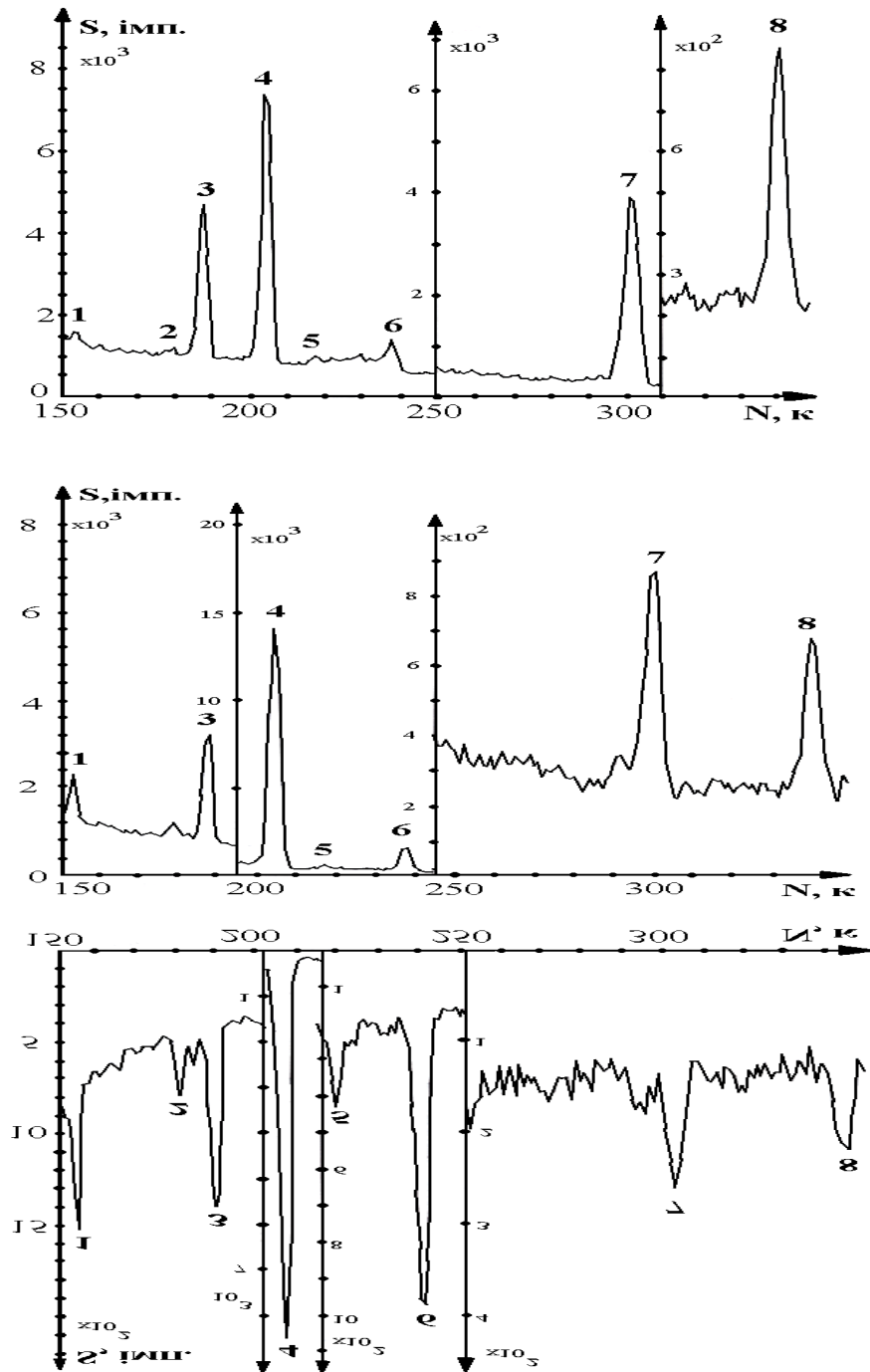


Рис.1 Фрагменти апаратних гамма – спектрів опромінених зразків поліметалічної руди (верхній рисунок тривалість охолодження  $T_D$  -138 хв., тривалість виміру  $T_C$ -20 хв; середній рисунок- $T_D$  -1508 хв.,  $T_C$ -60 хв.; нижній рисунок- $T_D$  -2823 хв.,  $T_C$  -60 хв.; тривалість опромінення-3 год.). На рис. (над піками): 1-411 KeV (Au198); 2-496 KeV (Ba 131); 3-511 KeV; 4-559,5 KeV (As 76); 5-595,7 KeV (As74); 6-657,2 (As76); 7-842 KeV (Eu152m; Mn56; Mg27; Ag106m); 8-963 KeV (Zn63; Eu152m;Eu152). Прим. В дужках вказані тільки найбільш імовірні ГАН.

## Розрахункова частина

Основним виразом, що використовується в гамма – спектрометричному інструментальному активційному аналізі (ГСІАА), як в абсолютному (без використання) так і в відносному (із використанням стандарту еталона) є рівняння:

$$\Delta S = \frac{N_a}{M} \cdot c \cdot K \cdot \Theta \cdot n \cdot \varepsilon \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \beta \cdot P_K \cdot [f\sigma] \quad (1),$$

де  $N$  – число Авогадро;  $M$  – масове число ізотопу;  $c$  – концентрація;  $K$  – маса зразка;  $n$  – квантовий вихід;  $\varepsilon=f(E)$  – фотоефективність реєстрації  $\gamma$  – квантів з енергією  $E_\gamma$  (для даного типу детектора);  $\theta$  – вміст ізотопу в природній суміші;  $\Omega/4\pi$  – тілесний кут в геометрії вимірювання;  $\beta$  – коефіцієнт поглинання  $\gamma$ -квантів в матеріалі зразка, упаковки та конструкції детектора

$$P_K = \frac{1}{\lambda} \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot T_i}) \cdot e^{-\lambda T_D} \cdot (1 - e^{-\lambda T_C}) \quad (2),$$

де  $P_K$  – функція часових параметрів; значення  $P_K$  для нашого експерименту приведено на рис.2;

$$\lambda = \frac{0,693}{T_{1/2}} \text{ - стала розпаду;}$$

$T_{1/2}$  – період напіврозпаду досліджуваного гамма – активного нукліду (ГАН);

$T_i$  – тривалість опромінення;

$T_D$  – тривалість охолодження;

$T_C$  – тривалість виміру;

$$[f\sigma] = \int_{E_{\text{пор}}}^{E_{\text{max}}} f(E, E_{\text{max}}) \cdot \sigma(E, E_{\text{max}}) \cdot dE \quad (3)$$

активаційний інтеграл, де:

$f(E, E_{\text{MAX}})$  – спектр випромінювання, який ініціює ядерну реакцію;  $\sigma(E)$  – переріз відповідної ядерної реакції;  $\Delta S$  – площа фотопіка (далі – піка);  $\Phi$  – площа під піком.

Площа піка  $\Delta S$ , є кількісною характеристикою аналітичної лінії  $E_\gamma$  і

експериментальною величиною, яка визначається з апаратурного  $\gamma$  - спектру:

$$\Delta S = \sum_{i=l}^{i=n} N_i - \Phi;$$

де  $l$  і  $n$  – лівий і правий край піка;

$N_i$  – число відліків в  $i$  – тому каналі;

$\Phi=1/2(N_l + N_n) \cdot (i_n - i_l)$  – фон (площа під піком).

Використовуючи експериментальні значення  $\Delta S$ , визначаються концентрації с нукліда, його вміст сК та, при необхідності інші величини, що входять в (1).

Приближення відносного варіанту ГСІАА. Якщо геометричні фактори (форма, положення в вузлі опромінення, та вузлі вимірювання ) зразків і еталонів однакові, тоді використовуючи (1), отримаємо

$$C_X K = C_E K \cdot \left( \frac{\Delta S}{n \varepsilon I_K} \right)_X \cdot \left( \frac{n \varepsilon I_K}{\Delta S} \right)_E \cdot \frac{M_X}{M_E} \cdot \frac{\theta_E}{\theta_X} \cdot \frac{[f\sigma]_E}{[f\sigma]_X} \quad (4),$$

де індексом  $X$  та  $E$  позначені відповідно зразок та еталон.

Під час опромінення Арсена ( $\theta=1$ ) нейтронами відбуваються реакції:

$As 75 (n, \gamma) As 76 (T_{1/2}=26,3 \text{ год.})$ ;

$As 75 (n, 2n) As 74 (T_{1/2}=17,78 \text{ діб})$ .

Основні лінії для  $As 76$  та  $As 74$  приведено нижче (перше число – енергія лінії в КеВ; друге число (в дужках) – квантовий вихід  $n$  в %):

$As 76$  - 559,1 (44,7); 563,2 (1,17); 657 (6,08); 1213 (1,63); 1216 (3,84); 1229 (1,39);  $As 74$  - 511±(58,2); 595,8(59,2); 608,4(0,533); 634,8(15,4); 635(0,142); 1204(0,293)

(Значення ядерно – фізичних констант взято з [9 – 11]).

Як вже було відмічено, одночасно відбігається ініціалізація і інших можливих реакцій на ізотопах інших хімічних елементів. Внаслідок інтерференції на кожен пік в АГС, що визначається експериментально, може належати (і в багатьох випадках належить) одночасно декільком лініям. Ця ситуація ускладнюється також і внаслідок обмеженої роздільної здатності будь-якого спектрометра. В нашому випадку кожному піку із своїм значенням  $\Delta S$  ставилось увідповідність 10-20

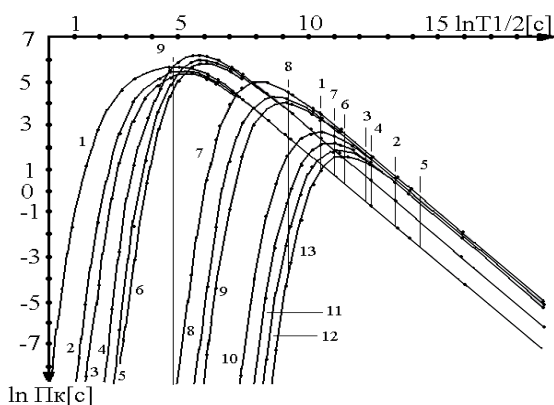


Рис. 2. Залежності функцій часових параметрів  $P_k$  від значень періодів напіврозпадів  $T_{1/2}$  для різних значень тривалостей  $T_D$  (криві 1-13), реалізовані в експерименті. Цифрами над кривими позначені “місця”  $T_{1/2}$  для ГАН: 1-Au196m2; 2-Au196; 3-Au198m; 4-Au198; 5-As74; 6-As76; 7-Na24; 8-Mn56; 9-Al28. Тонкі вертикальні лінії, що перетинають криві, вказують на діапазони реалізованих значень ПК.

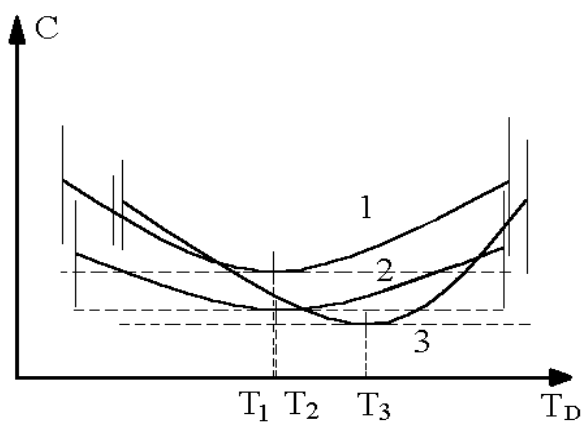


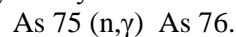
Рис. 3. Типові залежності концентрацій  $c$  від тривалостей охолодження,  $T_D$  розраховані по лініям 1, 2, 3 ГАН.  $T_1, T_2, T_3$  - “центри” околів взаємно однозначної відповідності між експериментальними піками 1,2,3 та відповідними лініями. Вертикальні лінії – значення похибок  $1/\alpha$ . Горизонтальні штриховані лінії – залежності концентрацій при відсутності інтерференцій інших ліній.

можливих ліній (і, відповідно, приблизно стільки ж ГАН). Зрозуміло, що такий розгляд (що є процедурою ідентифікації, або інакше якісним аналізом) у випадках, коли відсутня апріорна інформація про елементний склад досліджуваного зразка (наприклад, про пріоритет якогось конкретного хімічного елемента (або елементів) над іншими елементами), веде до утворення “порочного кола”. Одним із можливих, виходом з цієї ситуації є “силове” встановлення взаємно однозначної відповідності між піками і лініями ГАН, котрий розглядається, та подальший розрахунок кількісних характеристик вмісту, напр., концентрації  $c$ , як функції від тривалості охолодження. Такий розрахунок здійснюється для кожної лінії. Результати виконаних розрахунків показують, що залежності концентрацій від тривалості охолодження  $T_D$ , мають вигляд залежностей, у більшості випадків, приведених на рис. 3. Нехай 1,2,3 – залежності  $c$  для ліній 1,2,3 одного і того ж ГАН. Тоді можна стверджувати, що 1 і 2 підтверджують взаємно однозначну відповідність між цими лініями і відповідними піками; 3 – належить іншій лінії іншого ГАН.  $T_1, T_2, T_3$  – “центри” околів цієї взаємно однозначної відповідності. Вертикальні лінії на залежностях - значення похибок, котрі можуть бути визначені, як  $1/\alpha$ , де  $\alpha$  визначається за формулою:

$$\alpha = \frac{\Delta S}{\sqrt{\Delta S + 2\Phi}} \quad (5).$$

Величину  $\alpha$ , котру можна назвати фактором належності [14] (конкретного нукліда до досліджуваного зразка), використовують як коефіцієнт надійності [13]: при значенні  $\alpha=1$  вважають, що довірча ймовірність надійного виділення сигналу  $\Delta S$  із суміші  $(\Delta S+2\Phi)$  становить 68%; при значенні  $\alpha=2$  така ймовірність становить відповідно 95 %.

Приведена техніка інтерпретації ліній АГС була нами використана для ідентифікації та наступної оцінки вмісту ГАН As 76 і As74, і відповідно, вмісту As. Розрахунок був виконаний для реакції:



Розрахунок виконувався при допущенні повної термалізації фотонейтронів [11].

Тоді  $[f\sigma]_E / [f\sigma]_X \approx \sigma_E / \sigma_X$ . Для такого наближення отримано концентрації As (мг/г): зразок 1 – 3,4; Зразок 2 – 1,16; Зразок 3 – 0,33.

Похибки. Метою цього дослідження, як видно з вищесказаного, є пошук певного алгоритму аналізу вмісту хімічних елементів при використанні мінімальної апріорної інформації. Тому значення похибок ми оцінювали використовуючи величину  $1/\alpha$ , котра характеризує статистику відліків в АГС, і тому є змінною величиною: від 1 (що відповідає похибці 100% до 40 (що відповідає похибці 2,5%). Для розв'язання проблем інтерференції отриманий рівень похибок є задовільним. Орієнтація методики на визначення As з використанням відповідних еталонів цю похибку зменшить та стабілізує.

#### Література

1. Науменко В.В. Гончарук А.Ф. Коптюх Ю.М. Рудоконтролирующие факторы золотополиметаллических и ртутных месторождений советских Карпат. –К.:Наукова думка. –1978. – 152с.
2. Красножон М., Лебідь М., Паталаха Є., Ресурси мінерально – сировинного комплексу України. // Вісник НАН України. – 2001. – Вип.. – С.9–14.
3. Смирнов Б.И. Корреляционные методы при парагенетическом анализе. – М.: Недра. –1981. –176с.
4. Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я., Павленко Н.В. Химия биогенных элементов. – К.: Вища школа. –1984. –176с.
5. Мейер В.А., Ваганов П.А. Основы ядерной геофизики. – Л.: Изд-во Ленинградского университета. –1978. –360 с.
6. Природні багатства Закарпаття. – Ужгород: Карпати. –1987. –284с.
7. Бурмистенко Ю.Н. Фотоядерный анализ состава вещества. –М.:Энергоатомиздат. – 1986. –200 с.
8. Ваганов П.А. Нейтронно-активационное исследование геохимических ассоциаций редких элементов. – М.:Энергоиздат. –1981. – 112с.
9. Гусев Н.Г., Дмитриев П.П. Квантовое излучение радиоактивных нуклидов. Справочник. М.:Атомиздат. –1977. –400с.
10. Схемы распада радионуклидов. Энергия и интенсивность излучения: Публикация 38 МКРЗ. – М.:Энергоатомиздат. –1987. –320с.
11. Беланова Т.С., Игнатюк А.В. и др. Радиационный захват нейтронов. – М.:Энергоатомиздат. –1970. –359с.
12. Stets M., et al. Gamma – Spectrometry of the Samples from Muzhievo Mine. // Uzhhorod University scientific Herald. Series Physics. Issue 8, Part 2 – 2000, –P.345-347.
13. Тустановский В.Т. Оценка точности активационного анализа. –М.:Атомиздат. – 1976. –192с.
14. Стець М.В., Бузаш В.М., Стець М.М. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. –2003. –№13. –С.67-75.

## DETERMINATION OF ARSENIUM IN MUZHIEVO POLYMETAL DEPOSIT SAMPLES BY THE NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Stets M.V.<sup>1</sup>, Stets M.M.<sup>1</sup>, Buzash V.M.<sup>2</sup>, Bazel Y.R.<sup>2</sup>, Brikov O.O.<sup>2</sup>

Using an M-30 microtron of IEP UNAS (irradiation: accelerated electron energy  $E_e = 18\text{MeV}$  average current  $I_a = 6\text{ mA}$  Ta – Be – Pb “ electron –  $\gamma$ -quantum – photoneutron” converter) and  $\gamma$ -spectrometry technique, the elementary composition of Muzhievo golden-ore deposit samples has been estimated. The analytical possibilities of activation technique for As content determination have been analyzed.