

УДК 543.522+543.061

В.С. Локай¹, М.В. Стець², В.Т. Маслюк²

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

²Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21

e-mail: oksana_por@i.ua

МІКРОТРОННИЙ АКТИВАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ СРІБЛА В ЗРАЗКАХ ЗОЛОТА, БІСМУТУ ТА СВИНЦЮ

Виконано інструментальний гамма-активаційний аналіз зразків виробів із Ag, Au, Bi, Pb різної чистоти на мікротроні М-30 ІЕФ НАН України. Енергія та струм прискорених електронів складала 17,5 МеВ, 3-5 мкА відповідно. Гамма-спектрометрія опромінених зразків здійснена на Ge(Li) – детекторі ДГДК 100В; первинна обробка апаратурних гамма-спектрів – програмою SBS-40. На цих етапах здійснювався вибір аналітичних ліній. Може бути реалізована достатньо експресна активаційна методика Ag (до 10 елементів-визначень/год). Межа визначення Ag складає 10^{-5} - 10^{-3} г.

Ключові слова: мікротрон, гамма-активаційний аналіз, срібло, золото, бісмут, свинець.

Вступ

Відомо, що елементи та мінерали утворюють асоціації і парагенетичні групи. Стійкість таких об'єднань пояснюється не тільки близькістю хімічних властивостей елементів, але і кристалохімічними факторами, термодинамічними умовами, особливостями міграції, тощо [1,2]. Так, наприклад, у первинних ареалах гідротермальних родовищ Au виділяється така парагенетична асоціація елементів: As, Sb, Ba, Ag, Pb, Zn, Cu, Bi, W, Mo, Sn, Co, Ni, Be. Певна частина індикаторних елементів проявляє себе у вигляді домішок, характерних для основних сульфідів, – носіїв та концентраторів Au. Як в піритах, так і в арсенопіритах золоторудних родовищ безпосередньо встановлюється один і той же комплекс домішок: Au, Ag, Cu, Se, Sb, Bi, Co, Ni, As. Основні хімічні властивості будь-якого елемента визначаються, як відомо, його положенням в періодичній таблиці і, відповідно, будовою його електронних оболонок, в першу чергу зовнішньої. Серед елементів головної підгрупи (N, P, As, Sb, Bi) V групи, Bi – найважчий і «металічний». Внутрішня будова Bi споріднює його не лише з As, Sb, але із іншими металами. В атомі Bi є передостання, 18-електронна оболонка

(оболонка типу «купро»), яка характерна і для Pb, Cu, Au, Ag. Іонний радіус (3+) – валентного Bi ($1,20 \text{ \AA}$) – слабо відрізняється від іонних радіусів Ag ($1,13 \text{ \AA}$) та Au ($1,37 \text{ \AA}$).

Мета дослідження.

1. Визначення вмісту срібла у зразках виробів з золота, бісмуту, свинцю та встановлення парагенетичних зв'язків Ag, Au, Bi, Pb та визначення домішок срібла у ювелірних виробах.

2. Зробити оцінку параметрів можливої методики (чи методик) визначення Ag в зразках Au, Bi, Pb різної чистоти маючи масив неоднорідних в тій чи іншій степені експериментальних даних

Мета дослідження, задана таким чином, відповідає по суті сучасним та актуальним підходам до проблем отримання та обробки даних – пошуковому (рос. – разведочному) аналізу та добутку (англ. – Data Mining) знань із масивів даних, отриманих раніше [3, 4].

Активаційний аналіз. Джерелом активації є мікротрон М-30 ІЕФ НАН України, на якому виконано у різний час (2008 та 2010 рр.) інструментальний гамма-спектрометричний гамма-активаційний аналіз (ІГС ГАА) зразків виробів із Ag, Au, Bi, Pb різної чистоти. Енергія прискорених електронів складала 17,5

MeV. Вкажемо, що ці дані є частиною великого масиву експеримент-тальних даних ГАА зразків основних хімічних елементів таблиці Менделєєва. З них ми вибрали дані для вказаної вище асоціації елементів: Ag, Au, Bi, Pb. Кожен із зразків має свій короткий «паспорт» даних, до яких входять: АГС та режими їх отримання, а також маса, походження, технологія отримання. Для частини зразків «паспортні» дані відсутні. Це споріднює нашу проблему із аналізом вмісту «шифрованих проб».

Для аналізу одного зразка використовувати такий складний, як ІГС ГАА, варіант визначення вмісту недоцільно. Тому зазвичай готується партія зразків однорідних по елементному складу, але нерідко неоднорідних по формі, масі і т.п., яка потім аналізується засобами ІГС ГАА.

Приведемо відоме основне рівняння інструментального гамма-спектрометричного варіанту абсолютного активаційного АА (гамма-активаційного – ГАА та нейтронно-активаційного аналізу – НАА), яке може, в принципі, використовуватись для визначення вмістів речовини в зразках:

$$\Delta S = (N_A / M) \cdot \theta \cdot N \cdot c \cdot K \cdot Pk \cdot TB \cdot [f] \cdot D, \quad (1)$$

де ΔS – площа фотопіка (піка повного поглинання ППП) конкретної лінії гамма-випромінювання ГАН з квантовим виходом n ; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ ядер/моль – число Авогадро; M – масове число; θ – вміст нуклід-мішень (НМ) в природній суміші елемент-мішень (ЕМ); c – концентрація ЕМ в зразку; K – маса зразка;

$Pk = P_0 \cdot P_1 \cdot P_2 \cdot P_3$ – функція часових параметрів: $P_0 = 1/\lambda$;

$P_1 = 1 - e^{-\lambda TI}$; TI – тривалість опромінення;

$P_2 = e^{-\lambda TD}$; TD – тривалість охолодження (проміжок часу між закінченням активації і початком виміру);

$P_3 = 1 - e^{-\lambda TC}$; TC – тривалість виміру $\lambda = \ln 2/T_{1/2}$ – стала розпаду ГАН; $T_{1/2}$ – період напіврозпаду ГАН;

$$[f\sigma] = \int f(E, E_{\max}) \cdot \sigma(E, E_{\max}) dE;$$

$f(E, E_{\max})$ – густина потоку частинок, які взаємодіють з ядрами і розрахована для

одиниці дози DI ; розмірність величини – частинок/(см²·сек) одиницю дози DI ;

$\sigma(E, E_{\max})$ – переріз ядерної реакції частинок із ядрами ХЕ;

E, E_{\max} – енергія та відповідно максимальна енергія частинок, що взаємодіють із ядрами ХЕ;

$TB = T \cdot B = \varepsilon \cdot (\Omega/4\pi) \cdot B_1 \cdot B_2 \cdot B_3 \dots$ – метрологічний коефіцієнт;

B_1, B_2, \dots – коефіцієнти, які враховують відмінності в розмірах, складі, густині тощо. Всі коефіцієнти, що входять у вираз для TB , менші 1.

$T = \varepsilon \cdot \Omega/4\pi$ – світлосила гамма-спектрометра;

$(\Omega/4\pi)$ – відносний тілесний кут;

$\varepsilon = \varepsilon(E_\gamma)$ – абсолютна фотоефективність реєстрації гамма-кванта з енергією E_γ ;

D – дозовий коефіцієнт, який враховує силу струму прискорених електронів та їх конверсію в гальмівний гамма-квант. Для визначення вмістів нам потрібна величина

$Q = N_A \cdot (\theta \cdot c \cdot K) / M$ – кількість ядер НМ в зразку або маса $c \cdot K$. Видно, що величини Q залежать від великої кількості параметрів. Тому для визначення вмістів використовується відношення двох виразів (1) – відносний варіант ГАА.

Експеримент

Опромінення. Опромінення (2008 р.; 2010 р.) здійснено на мікротроні М-30 ІЕФ НАН України. Зразки опромінювались в пучку гальмівних гамма-квантів, отриманих з Та – мішені товщиною 1,5 мм на відстані 13 см від Та – мішені. Партія підготовлених зразків розміщувалась у вузлі опромінення, де здійснювалось обертання зразків в площині пучка; це забезпечувало «рівнодозність» опромінювання всіх зразків в одній партії. Тому вважалось, що всі зразки партії опромінювались в однаковій позиції. Партії зразків опромінювались в одному циклі опромінення протягом $TI = 1$ години. Було здійснено 35 циклів «опромінення – виміри». Для дозиметрії використовувався монітор вторинної емісії електронів; це

дозволило врахувати відмінності різних циклів (коливання значень струму прискорених електронів).

Енергія прискорених електронів складала 17,5 МеВ; середній струм прискорених електронів: 3-5 мкА.

Виміри. Кожен із опромінених зразків вимірювався на гамма-спектрометричному комплексі ІЕФ НАН України (Ge(Li) – детектор ДГДК100В; спектрометр SBS-40). Тривалість вимірів Тс: 10 хв – 1 год.

Обробка даних

Якісний аналіз (ідентифікація). Програма обробки даних спектрометра SBS-40 здійснює первинну обробку апаратурних гамма-спектрів (АГС), яка складається з: етапу ідентифікації піків, виявлених програмою SBS-40, як ППП; визначення параметрів ППП, зокрема значень інтенсивності $I = \Delta S / TC_{ж}$, де $TC_{ж}$ – живий час вимірювання; етапу ідентифікації ППП, як ліній гамма-активних нуклідів (ГАН); етапу ідентифікації ГАН. Позаяк програмою SBS-40 не здійснюються інші етапи ідентифікації, було здійснено: ідентифікацію ГАН, як гамма-активного нукліда – продукту ядерної реакції (ГАНП); етап ідентифікації ГАНП, як продукту конкретної ядерної реакції; етап ідентифікації НМ цієї реакції; етап ідентифікації ЕМ цієї реакції, до складу якого входять НМ. На рис. 1-4 наведено АГС зразків Ag, Au, Bi, Pb.

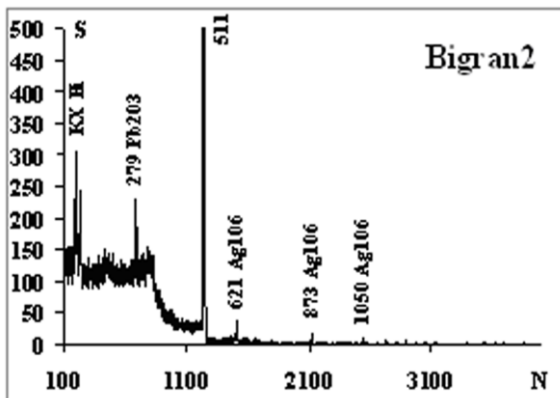


Рис. 1. Апаратурний гамма-спектр Ag; максимальна енергія гальмівних гамма-квантів 17,5 МеВ. Тривалість опромінення T_i – 1 година; тривалість виміру T_c – 10 хв.

Інтерференції. У прикладній ядерній гамма-спектрометрії (ПЯГС) під цим терміном розуміють колізії, які є характерними у теорії розпізнавання образів: « X_i - Y ; X_j - Y », коли нема можливості встановити, кому належить образ Y – прообразу X_i , прообразу X_j ; обом прообразам одночасно. У ПЯГС є декілька типів інтерференцій.

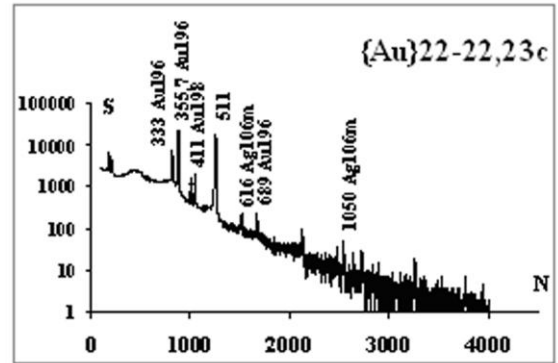


Рис. 2. Апаратурний гамма-спектр Au; максимальна енергія гальмівних гамма-квантів 17,5 МеВ. Тривалість опромінення T_i – 1 година; тривалість виміру T_c – 10 хв.

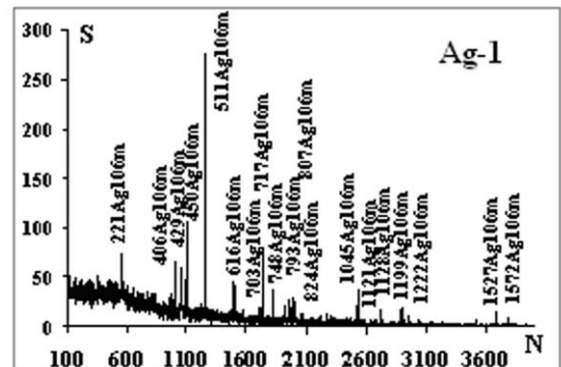


Рис. 3. Апаратурний гамма-спектр Bi; максимальна енергія гальмівних гамма-квантів 17,5 МеВ. Тривалість опромінення T_i – 1 година; тривалість виміру T_c – 10 хв.

Так, вже на етапах ідентифікації ППП, як ліній гамма-активних нуклідів (ГАН), виникають інтерференції, спричинені неточністю визначення енергії E ППП. Тому відома не величина E , а величина $E \pm \Delta E$ і саме тому повинні розглядатись всі лінії, які попадають в цей діапазон. Вкажемо, що причина появи інтерференцій – фундаментальна; вона витікає з 1 та 2 теорем Геделя про неповноту [5], зміст яких наступний: в

будь якому алгоритмі розпізнавання існує межа цього алгоритму розпізнавання.

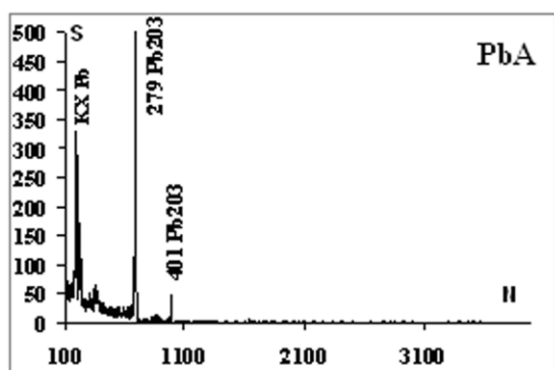


Рис. 4. Апаратурний гамма-спектр Pb; максимальна енергія гальмівних гамма-квантів 17,5 МеВ. Тривалість опромінення T_i – 1 година; тривалість виміру T_c – 10 хв.

Вибір аналітичних ГАНП.

Результатом якісного аналізу є список потенційно аналітичних ГАНП – список ГАН, для яких виконується взаємно-однозначна відповідність (\leftrightarrow) між лінією СЛ, ГАНП, реакцією R та НМ:

$$\text{СЛ} \leftrightarrow \text{ГАНП} \leftrightarrow \text{R} \leftrightarrow \text{НМ} \leftrightarrow \text{ЕМ}. \quad (2)$$

Саме для такої взаємно-однозначної відповідності (2) справедливий вираз (1) для отримання правильних кількісних величин абсолютного та відносного варіантів АА.

Використовуючи послідовно вказані етапи нами були ідентифіковані і далі розглядалися такі ядерні реакції для ЕМ Ag, Au, Bi, Pb, їх НП та, відповідно, і НМ:

- Ag: $^{107}\text{Ag}(\gamma, n)^{106}\text{Ag}^m(8,41 \text{ д});$
 $^{107}\text{Ag}(\gamma, n)^{106}\text{Ag}(24 \text{ хв});$
 $^{109}\text{Ag}(\gamma, n)^{108}\text{Ag}(2,38 \text{ хв});$
 $^{109}\text{Ag}(\gamma, n)^{108}\text{Ag}(418 \text{ р});$
 Au: $^{197}\text{Au}(\gamma, n)^{196}\text{Au}^m(6,2 \text{ д});$
 $^{197}\text{Au}(\gamma, n)^{196}\text{Au}(6,2 \text{ д});$
 $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}^m(2,3 \text{ д});$
 $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}(2,7 \text{ д});$
 Pb: $^{204}\text{Pb}(\gamma, n)^{203}\text{Pb}(51,92 \text{ д});$ $^{204}\text{Pb}(\gamma, n)^{203}\text{Pb}m(6,3 \text{ с});$
 Bi: $^{209}\text{Bi}(\gamma, 2n)^{207}\text{Bi}(33 \text{ р});$ ГАН, які, можливо, є ГАНП реакцій: $^{64}\text{Cu}(12,7 \text{ г});$ $^{106}\text{Rh}^m(132 \text{ хв});$ $^{106}\text{Rh}(30 \text{ с});$ (позначення: р – роки; д – дні; г – години; хв. – хвилини; с – секунди).

Всі аналітичні реакції, як видно – фотоядерні (γ, n). Цікавою є реєстрація ($\gamma, 2n$) реакції на Bi: $^{209}\text{Bi}(\gamma, 2n)^{207}\text{Bi}(33 \text{ р}).$

Аналіз схем розпаду вказує на те, що однозначно ідентифікований ^{207}Bi є ГАНП саме цієї реакції. Ці НП – ГАН; їх СЛ були виявлені в АГС. Вибір саме цих реакцій є результатом ідентифікації ППП в кожному з отриманих АГС як ліній, котрі належать до відповідних {СЛ} ГАНП – нуклідів – продуктів цих ядерних реакцій.

Реакція $^{109}\text{Ag}(n, \gamma)^{110}\text{Ag}^m(250 \text{ д})$ та реакція $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}(2,7 \text{ д})$ ідентифіковані в деяких зразках свідчать про наявність в гальмівному випромінюванні вкладу фотонейтронів, які утворюються в матеріалі корпусу мікротрона та гальмівній мішені. Ці реакції можуть бути використані як для НАА, так і для моніторингу чистоти опромінення в ГАА.

Окремого розгляду потребувала ідентифікація $^{106}\text{Ag}^m(8,28 \text{ д})$ та $^{106}\text{Ag}(24 \text{ хв})$, множини {СЛ} яких частково співпадають між собою, а також співпадають із множинами {СЛ} ГАН $^{106}\text{Rh}^m(132 \text{ хв})$ та ГАН $^{106}\text{Rh}(30 \text{ с})$. Дані наведено в таблиці 1, в якій жирним курсивом відмічено лінії, використані в розрахунках. Серед них є, як видно, інтерферуючі лінії – лінії, що є в різних ГАН.

Кількісний аналіз.

Вибір аналітичних ліній. Висновок про правильність ідентифікації можна зробити тільки на основі кількісного аналізу – розрахунку величин, які характеризують аналітичну чистоту ліній – відсутність можливих вкладів інших ліній.

Для розрахунків експериментальні значення величин інтенсивностей I (розмірність – імпульс/сек) та інші константи для кожної лінії кожного НП (енергії ліній E , їх квантові виходи n) кожного зразка (маси K , значення концентрацій c та ізотопні вмісти θ) були впорядковані в таблицях EXCEL, в яких приведені також значення тривалостей опромінення TI , охолодження TD , виміру TC та живого часу $ТСж$, періодів напіврозпаду $T_{1/2}$. Кожний вимір – це рядок в нашій таблиці.

Розрахунок Pk_i . Знаючи часові параметри TI , TD , TC , $ТСж$, $T_{1/2}$ були розраховані значення функції часових параметрів Pk_i .

Розрахунок TB_i . Для зразків з відомою масою K значення метрологічного коефіцієнта TB_i були отримані для табульованих значень стандартів на основі Європію 152.

Далі виконувався розрахунок величин $\Delta S = I \cdot TC_{ж}$ та величин, які можуть бути використані як для вибору аналітичних ліній, так і для оцінки вмістів: $\Delta S_i/n$; $\Delta S_i/(nPk_i)$; $\Delta S_i/(nPk_i \cdot TB_i)$; $\Delta S_i/(nPk_i \cdot TB_i \cdot D)$.

Розрахунок $\Delta S_i/n$. Визначення цих величин потрібне для вирівнювання значень ΔS_i різних ліній одного ГАНП. Величини $e = \Delta S_i/n$ є функціями значень Pk_i , зокрема значень $P_2 = e^{-\lambda TD}$, куди входить конкретне значення λ .

Розрахунок $\Delta S_i/(nPk_i)$. Величини $\Delta S_i/(nPk_i)$ вже не залежать від значень Pk_i ; і тому повинні бути постійними (або, принаймні, мати «плато» в межах статистичної похибки) для однієї і тієї ж лінії, одного і того ж циклу опромінення, послідовності вимірів та зразка. Навпаки, наявність певної тенденції (зростання чи спаду) свідчить про латентний вклад в значення ΔS іншої лінії (тобто інтерференцію). На рис. 5-7, в якості прикладу, наведено такі залежності для визначення Ag в Au, Ag в Au, Ag в Ві відповідно.

Розрахунок $\Delta S_i/(nPk_i \cdot TB_i)$. Величини $\Delta S_i/(nPk_i \cdot TB_i)$ повинні бути постійними (в межах статистичної похибки) для всієї множини {СЛ} конкретного ГАНП. Саме на цих етапах розрахунків здійснювався вибір ГАНП (шляхом зміни періодів розпаду у функції часових параметрів).

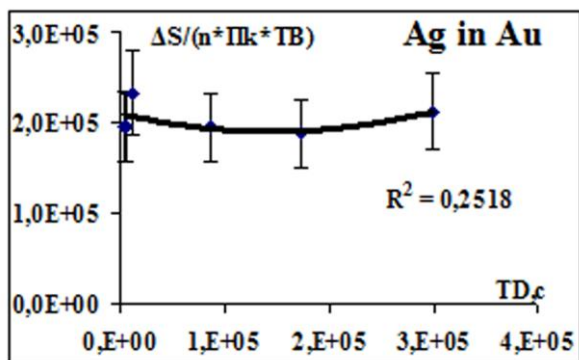


Рис. 5. Залежність величини $\Delta S/(n \cdot Pk \cdot TB)$ від тривалості охолодження TD - Ag в Au.

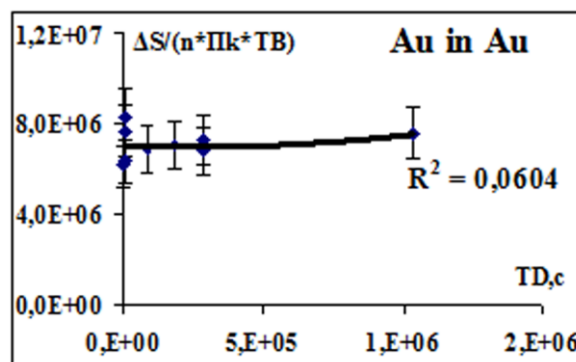


Рис. 6. Залежність величини $\Delta S/(n \cdot Pk \cdot TB)$ від тривалості охолодження TD - Au в Au.

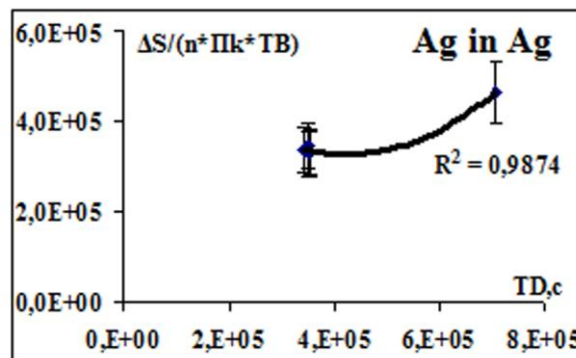


Рис. 7. Залежність величини $\Delta S/(n \cdot Pk \cdot TB)$ від тривалості охолодження TD - Ag в Ag.

Розрахунок $\Delta S_i/(nPk_i \cdot TB_i \cdot D_i)$. Величини $\Delta S_i/(nPk_i \cdot TB_i \cdot D_i)$ повинні бути постійними (в межах статистичної похибки) для відповідних даних, отриманих в різних циклах опромінення.

Дисперсії значень. Значення отриманих нами величин можуть бути використані для оцінки похибок, котрі складаються з статистичних похибок (обумовлених, у першу чергу, статистичною природою гамма-випромінювання ГАН та його реєстрації, випадкових похибок (неточні визначення часових тривалостей TI , TD , TC , доз D , відмінності у позиції зразка від циклу до циклу)), а також можливих систематичних похибок, пов'язаних з інтерференціями. Всі ці величини впливають на середні значення та їх розкид – дисперсію.

Тому виконувався розрахунок та перерахунок середніх значень, стандартних відхилень (EXCEL – функція СРЗНАЧ та EXCEL – функція СТАНДОТКЛОН відповідно) та відносних стандартних похибок ϵ – відношень «стан-

Ядерні константи Ag106, Ag106m, Rh106m1, Rh106 [5]

Ag106	24 хв	Ag106m	8,28 діб	Rh106m 1	131хв	Rh106	30 сек
Eg, KeV	п, вих./розп.	Eg, KeV	п, вих./розп.	Eg, KeV	п, вих./розп.	Eg, KeV	п, вих./розп.
511	1,18E+00	511,85	8,80E-01	511,7	8,60E-01	511,8605	2,04E-01
511,9	1,70E-01	1045,83	2,96E-01	1046,7	3,04E-01	621,93	9,93E-02
621,95	3,20E-03	717,34	2,89E-01	717,2	2,89E-01	1050,41	1,56E-02
873,46	1,99E-03	450,98	2,82E-01	450,8	2,42E-01	616,22	7,50E-03
1050,31	1,67E-03	616,17	2,16E-01	616,1	2,02E-01	873,49	4,39E-03
616,19	1,42E-03	748,36	2,06E-01	748,5	1,93E-01	1128,07	4,04E-03
1127,98	7,20E-04	1527,65	1,63E-01	1529,4	1,75E-01	1562,25	1,63E-03
1194,5	4,00E-04	824,69	1,53E-01	1127,7	1,37E-01	428,4	7,10E-04
1562,2	1,72E-04	406,18	1,34E-01	825	1,36E-01	1194,54	5,73E-04
1797	8,20E-05	429,65	1,32E-01	429,4	1,33E-01	2112,54	3,45E-04
428,6	7,70E-05	804,28	1,24E-01	804,6	1,30E-01	1766,25	3,43E-04
578,4	6,50E-05	1128,02	1,18E-01	406	1,16E-01	1062,14	3,20E-04
1114,5	6,20E-05	1199,39	1,12E-01	1200,5	1,14E-01	1796,94	2,77E-04
439,23	5,70E-05	1222,88	7,00E-02	1224,2	8,10E-02	1988,44	2,61E-04
1180,7	5,50E-05	221,70	6,60E-02	808,4	7,40E-02	2366,04	2,33E-04
1109	4,20E-05	1572,35	6,60E-02	1573,9	6,70E-02	1496,33	2,22E-04
680,2	3,20E-05	793,17	5,90E-02	221,8	6,40E-02	434,25	2,02E-04
1397,6	3,00E-05	703,11	4,47E-02	793,8	5,60E-02	1927,22	1,53E-04
1766	2,50E-05	808,36	4,00E-02	703,1	4,40E-02	1180,73	1,45E-04
2193,4	2,50E-05	391,04	3,68E-02	390,8	3,50E-02	2405,96	1,45E-04
434,28	2,20E-05	847,03	2,80E-02	601,2	2,99E-02	1045,6	1,33E-04
1489,6	1,50E-05	228,63	2,10E-02	1395,5	2,80E-02	439,17	1,26E-04
1730,0	1,25E-05	1839,05	2,00E-02	645,8	2,74E-02	1114,48	1,18E-04
1909,5 2	1,20E-05	601,17	1,61E-02	1724,6	2,20E-02	680,25	1,10E-04
717,1	1,17E-05	847,27	1,60E-02	228,6	2,10E-02	715,9	1,00E-04
2704,9	8,50E-06	680,42	1,54E-02	848	1,97E-02	578,3	8,40E-05
1927,5	8,50E-06	1394,35	1,49E-02	1020,5	1,97E-02	1498,8	6,70E-05
2242,7	8,00E-06	646,03	1,46E-02	1840,6	1,90E-02	2390,6	6,51E-05
715,6	7,20E-06	1722,76	1,40E-02	680,6	1,88E-02	717,4	6,50E-05
1498,8	7,00E-06	328,46	1,14E-02	848	1,62E-02	2316,4	6,36E-05
2309,3	7,00E-06	1019,72	1,04E-02	328,3	1,20E-02	1108,7	5,92E-05
2438,6	4,70E-06	1053,77	9,60E-03	586	8,60E-03	2309	5,63E-05
2113,8	4,50E-06	474,06	9,30E-03	1122	6,80E-03	684,8	5,51E-05
2365,9	3,50E-06	679,64	6,40E-03	195,1	6,00E-03	2193,2	4,90E-05
1988,6	3,00E-06	1121,59	5,70E-03	419,2	6,00E-03	2439,1	4,59E-05
2316,6	2,50E-06	1565,40	4,80E-03	1565,4	6,00E-03	2709,5	3,73E-05
1572,3	9,00E-09	956,22	4,70E-03	956,2	4,80E-03	1315,7	3,47E-05
		585,97	4,40E-03	1136,8	4,30E-03	1150,2	3,06E-05
		418,55	3,30E-03	374,5	2,70E-03	2542,7	2,96E-05
		874,81	3,30E-03	433,9	1,71E-03	1397,6	2,65E-05

Прим. Лінії впорядковані по спаданню їх квантових виходів n . Жирним курсивом виділені лінії, використані для розрахунків та інтерферуючі лінії.

дартне відхилення/середнє значення» для всіх рядків (вимірів) нашої таблиці.

Розрахунок вмістів. Розрахунок вмісту Ag. Для визначення вмісту

$$\theta_i \cdot c_i \cdot K_i / M_i = \theta_j \cdot c_j \cdot K_j \cdot [\Delta S_i / (n_i \cdot Pk_i \cdot TB_i \cdot [f \cdot \sigma]_i \cdot D_i)] \cdot [n_j \cdot Pk_j \cdot TB_j \cdot [f \cdot \sigma]_j / M_j \cdot \Delta S_j]. \quad (3)$$

Нагадаємо, що $Q = N_A \cdot (\theta \cdot c \cdot K) / M$ – це вміст (кількість) ядер НМ в зразку. Тоді $\theta c K$ – вміст (кількість) НМ в зразку (розмірність – маса); $c K$ – вміст (кількість) елемента ЕМ в зразку (розмірність – маса); c – вміст (концентрація) ЕМ в зразку (розмірність – г/г; г/кг; %). Тут i – індекс зразка; j – індекс еталона (стандарт). Еталон (стандарт) – зразок із відомим вмістом Ag.

Вираз (3) був використаний для визначення вмісту $c \cdot K$ Ag на основі спектрометричних даних ГАНП $^{106}\text{Ag}^m(8,41\text{d})$ та $^{106}\text{Ag}(24\text{m})$, отриманих в реакціях $^{107}\text{Ag}(\gamma, n)^{106}\text{Ag}^m(8,41\text{d})$; $^{107}\text{Ag}(\gamma, n)^{106}\text{Ag}(24\text{m})$. По такій схемі здійснено розрахунок вмістів Ag в Au, Ag в Bi, Ag в Pb не виявлено.

Розрахунок вмісту Au (Au в Au). Для визначення вмісту $c_i \cdot K_i$ Au в Au використано вираз (3). Для розрахунків були використані дані для ГАНП $^{196}\text{Au}(6,2\text{d})$, отриманого в реакції $\text{Au } ^{197}\text{Au}(\gamma, n)^{196}\text{Au}(6,2\text{d})$; аналітичні лінії приведені в табл. 2.

Розрахунок вмісту Bi (Bi в Bi). Для визначення вмісту $c_i \cdot K_i$ Bi в Bi використано вираз (3). Для розрахунків були використані дані для ГАНП $^{207}\text{Bi}(33\text{p})$, отриманого в реакції $^{209}\text{Bi}(\gamma, 2n)^{207}\text{Bi}(33\text{p})$; аналітичні лінії наведені в табл. 2.

Розрахунок вмісту Pb (Pb в Pb; Pb в Bi). Для визначення вмісту $c_i \cdot K_i$ Pb в Pb використано вираз (3). Для розрахунків були використані дані для ГАНП $^{203}\text{Pb}(51,92\text{d})$, отриманого в реакції $^{204}\text{Pb}(\gamma, n)^{203}\text{Pb}(51,92\text{d})$; аналітичні лінії та результати розрахунків наведені в табл. 2.

Аналіз даних. Висновки

Розглянемо, чи досягли ми, у певній мірі, мети нашого дослідження, яку ми сформулювали вище.

використано загальний вираз для відносного варіанту AA, отриманий з виразу (1):

Парагенетичні зв'язки Ag, Au, Bi, Pb.

На основі отриманих нами даних можна зробити висновок, що Ag є у всіх досліджених нами зразках. Відсутність статистично надійних (тобто не реєстрованих програмою SBS-40 гамма-спектрометра аналітичних ліній Ag як ППП), зокрема, в зразках банківського золота (чистота 99,999%) та зонно-очищеного Bi не означає його відсутності у зразках, тому що слабкі лінії ГАНП Ag в АГС є. Більш цікавою є відсутність реєстрації Ag у зразках технічного Pb. Причина – висока гамма-активність цих зразків. Таким чином, парагенетичний зв'язок Ag, Au, Bi, Pb зберігається і після технологій отримання та очищення цих металів.

Оцінка можливостей методик визначення вмістів. Отримані нами дані засвідчують, що масив стартових даних та даних обробки може бути використаний для оцінки можливостей методик визначення вмістів Ag (а також Au, Bi, Pb). Ми отримали позитивну відповідь на аналітичну проблему – «визначення Ag в зразках Au, Bi, Pb різної чистоти», про яку казали вище. Позитив, зокрема, полягає у тому, що виділені зразки можуть бути використані як еталони (стандарт), які пов'язують в систему всю множину досить розрізних по циклам опромінення стартових даних. Однак проблеми коректного визначення $[f\sigma]_i/[f\sigma]_j$ залишаються ($[f\sigma]_i/[f\sigma]_j \neq 1$).

Запас ліній ГАНП Ag, які можуть бути аналітичними, досить великий (див. таблицю 1). Значення похибок для деяких зразків суттєві (див. таблицю 2); це

Розрахунок вмістів Ag, Au, Pb, Bi у зразках

Назва зразка	"паспорт"	К, кг	сК, кг	Відн.Пох.	сК, кг	Відн.Пох.
Ag в Ag 2008			47Ag106m	451 KeB	47Ag106m	717KeB
AgNO ₃	х.ч. Ag(NO) ₃		3,54E-05	3,72E-01	3,93E-05	4,64E-01
Ag etalon	х.ч. Ag(NO) ₃		1,77E-05	2,17E-01	1,75E-05	2,67E-01
Ag-1	х.ч. Ag(NO) ₃		5,58E-05	9,75E-02	5,81E-05	3,96E-02
Ag (Б)			3,43E-05	9,44E-02	4,60E-05	5,50E-01
Au в Au 2008			Au196	333 KeB	Au196	356 KeB
Ausys 26+27	ювел. Au	4,20E-05	4,20E-05	1,30E-01	4,20E-05	1,77E-01
Au man 26+27	ювел. Au	2,25E-03	1,35E-03	1,40E-01	1,35E-03	2,62E-01
Au persten 26+27	ювел. Au	4,12E-03	1,21E-03	1,14E-01	1,23E-03	1,09E-01
Au24	сус. Au	4,00E-07	5,83E-06	1,86E-02	5,48E-06	3,63E-02
Bi в Bi 2008			Bi207	570 KeB	Bi206	1194 KeB
Bi pryток	техн. Bi	7,05E-02	7,05E-02	1,95E-01	6,78E-02	7,21E-01
Pb в Pb 2008			82Pb203	279 KeB	82Pb203	681 KeB
Pb2vel+Pb3vel	техн. Pв	5,11E-02	5,11E-02	8,01E-01	5,11E-02	7,93E-01
Pb4vel+Pb5vel	техн. Pв	6,43E-02	6,06E-02	8,07E-01	6,44E-02	8,13E-01
Pb	техн. Pв		9,18E-03	4,78E-01	8,75E-03	4,92E-01
Pb A	техн. Pв	2,88E-03	9,18E-03	4,78E-01	8,75E-03	4,92E-01
Pb/Hg	техн. Pв		9,18E-03	4,78E-01	8,75E-03	4,92E-01
Ag в Au 2008			Ag106m	431 KeB	Ag106m	1128 KeB
Ausys 26+27		4,20E-05	2,56E-05	1,23E-02		
Au man 26+27	ювел. Au	2,25E-03	6,77E-04	2,55E-01	2,15E-04	1,13E+00
Au persten 26+27	ювел. Au	4,12E-03	4,40E-04	1,92E-01	1,50E-04	6,98E-01
Ag in Bi 2008			Ag106	622 KeB	Ag106m	875 KeB
Bi man			3,97E-05		1,98E-03	3,23E-01
Bi pryток	техн. Bi	7,05E-02	2,69E-04	3,00E-01	7,73E-03	6,03E-01
Bi gran1	х.ч. Bi	7,30E-02	1,25E-04		5,06E-03	
Bi gran2	х.ч. Bi	3,54E-02	1,05E-04	1,91E-02	5,65E-03	6,92E-01
Ag в Ag 2010			47Ag106m	717 KeB	47Ag106m	748 KeB
Ag Xp	ювел. Ag	4,73E-03	3,69E-04	1,50E-01	9,83E-04	1,36E-01
Ag Ik	ювел. Ag	1,30E-03	2,55E-04	1,94E-01	7,81E-04	2,31E-01
Ag зоч 1	зон.-оч. Ag	4,17E-03	4,17E-03	1,43E-01	4,17E-03	1,47E-01
Ag зоч2	зон.-оч. Ag	5,62E-03	1,49E-03	2,47E-01	4,20E-03	
Au в Au 2010			Au196	333 KeB	Au196	356 KeB
Au ПБ			3,43E-06		3,50E-06	
Au7	сус. Au		5,92E-07	4,39E-01	5,42E-07	7,77E-02
Au ШВ1	банк .Au	1,00E-03	8,68E-04		5,14E-04	
Ausys	сус. Au	4,20E-05	4,20E-05	2,61E-01	4,20E-05	2,62E-01
{22} Au	сус. Au	4,00E-07	6,28E-06	3,63E-01	6,46E-06	3,81E-01
Bi в Bi 2010			Bi207	570 KeB	Bi206	1194 KeB
Bi gran1	х.ч. Bi	7,05E-02	3,47E-02	6,70E-02	2,54E-02	5,65E-02
BiLoja	зон.-оч. Bi	3,05E-01	2,75E-01	4,60E-02	2,90E-01	5,55E-02
Bi pryток	техн. Bi	4,30E-02	4,30E-02	2,70E-02	4,30E-02	2,91E-01
Ag в Au 2010			Ag106m	434 KeB		
Au ШВ1	банк. Au	1,00E-03	6,46E-04	2,17E-02		
Ausys	сус. Au	4,20E-05	2,98E-05	9,19E-01		
Ag в Bi 2010			Ag106m	875 KeB	Ag106m	1128 KeB
Bi gran1	х.ч. Bi	7,05E-02	2,90E-04	1,40E-01	4,69E-06	4,90E-01
Bi pryток	техн. Bi	4,30E-02	2,79E-04	1,60E-01	4,36E-06	2,72E-01

Прим. Скорочення та зауваження: Ag в Ag 2008 – виміри 2008 р.; х.ч. – хімічно чистий; ювел. – ювелірний; техн. – технічний; зон.-оч. – зонно-очищений; сус. – сусальний; банк. – банківський.

означає, що для такого типу зразків методика повинна бути оптимізована.

Експресність. Реакція $^{107}\text{Ag}(\gamma, n)^{106}\text{Ag}^m(8,41\text{d})$ та СЛ ГАНП $^{106}\text{Ag}^m$, яка нами розглядається, реєструється у діапазоні часів охолодження TD від 100 с до приблизно 6 днів. В залежності від зразка та значень TD реєструється різна кількість ліній з множини СЛ, однак перші у цьому списку лінії (див. таблицю 1), зрозуміло, присутні завжди. Типова тривалість TC виміру становила 10 хвилин, однак вона може бути зменшена, тому можна виділити проміжок часу TD , коли, у разі потреби, може бути реалізована експресна інструментальна активаційна методика Ag (до 10 елементів-визначень/год при одночасному опроміненні декількох зразків). Вкажемо, що експресні методики вимагають досить жорсткої регламентації методики (вимоги до однотипності та однорідності зразків) і для вмістів Ag більших меж визначення.

Межа визначення. Під межею визначення ми тут будемо розуміти мінімальне значення величини $c \cdot K$ Ag , отримане нами у результаті обробки всього масива даних. У таблиці 2 мінімальні значення $c \cdot K$ Ag встановлені у зразках Bi (на рівні $10E-3$ г). У деяких зразках сусального золота виявлено сліди Ag , що дозволяє оцінити межу визначення на рівні $10E-5$ г.

Вдосконалення методик.

Похибки. Нашою задачею була оцінка можливості методики визначення Ag у зразках Au , Bi , Pb , тобто мова йшла про розробку декількох різних методик визначення Ag . Ми, враховуючи можливі джерела похибок, намагались зменшити їх вклад. Однак запас можливостей не

вичерпано. Кожна з методик (Ag в зразках Au ; Ag в зразках Bi ; Ag в зразках Pb) може бути оптимізована, зокрема за рахунок підбору тривалостей опромінення TI , охолодження TD та вимірів TC , позаяк функція часових параметрів $Pk = P_0 \cdot P_1 \cdot P_2 \cdot P_3$ має екстремум (максимум), положення якого залежить від значення $T_{1/2}$ – періоду напіврозпаду ГАНП. Максимум функції часових параметрів Pk корелює з мінімумом статистичних похибок, тобто певною мірою визначає оптимум методики.

Парагенетичний зв'язок Ag , Au , Bi , Pb може бути досліджений далі. У деяких зразках визначено Cu , ГАНП ^{64}Cu (12,7 г). Ми вказували на парагенетичний зв'язок Cu з Ag , Au , Bi , Pb . У деяких зразках ідентифікована лінія 1345 КеВ, яка може належати ^{64}Cu (12,7 г). При необхідності може бути розроблена відповідна методика. У зразках Bi ідентифікована лінія 279 КеВ, що належить ГАНП ^{203}Pb (51,92 д) з реакції $^{204}\text{Pb}(\gamma, n)^{203}\text{Pb}$. При необхідності може бути розроблена відповідна методика визначення вмісту Pb в Bi .

Розрахунок вмісту інших ЕМ. Частина ППП виявлених у деяких АГС залишилась не ідентифікованою, позаяк не входила в нашу задачу. Для їх ідентифікації як СЛ конкретних ГАН та ГАНП необхідно, зокрема врахувати вклад ліній, котрі є сумами двох інших ліній, в першу чергу, сум «КХ + СЛ», де КХ – рентгенівська лінія.

Автори завдячують І.Ю.Роману, В.В.Лої, О.М.Поп за суттєву допомогу у виконанні даної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.

1. Мейер В.А. Основы ядерной геофизики. – Из-во Ленинград ун-та, 1978. – 360 с.
2. Смирнов Б.И. Корреляционные методы при парагенетическом анализе. – М.: Недра, 1981. – 176.
3. Большаков А.А., Каримов Р.Н. Методы обработки многомерных данных и временных рядов. – М.: Горячая линия-телеком, 2007. – 522 с.

4. Барсегян А.А., Куприянов М.С., Степаненко В.В., Холод И.И. Технологии анализа данных: Data Mining, Visual Mining, Text Mining, OLAP. – Санкт-Петербург, 2007. – 384 с.
5. Стець М.В., Стець М.М., Бузаш В.М., Чундак С.Ю., Бриков О.О. Міри належності в задачах активаційного аналізу // Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія». – 2005. – Вип. 13. – С. 22 – 38.

Стаття надійшла до Редакції 10.06.2011

V.S. Lokay¹, M.V. Stets², V.T. Maslyuk²

¹Uzhgorod National University, Uzhgorod

²Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., Uzhgorod

MICROTRON ACTIVATION ANALYSIS OF SILVER IN THE GOLD, BISMUTH AND LEAD SAMPLES

The instrumental gamma-activation analysis (IGAA) of the different-purity Ag, Au, Bi, Pb samples have been carried out at the M-30 microtron. The accelerated electron energy and current were 17,5 MeV, 3–5 μ A, respectively. The gamma-spectrometry of irradiated samples has been performed at the Ge(Li) detector DGDK100B, the primary processing of the apparatus gamma-spectra included the use of the SBS-40 code. On these stages the analytical lines were chosen. A quite express Ag activation technique can be realized (up to 10 element-determinations per hour) The limit of Ag determination dependent on the sample type and number at the same detector is $10^5 - 10^3$ g.

Key words: microtron, gamma activation analysis, silver, gold, Bi, lead.

В.С. Локай¹, М.В. Стець², В.Т. Маслюк²

¹Ужгородский национальный университет, г. Ужгород,

²Институт электронной физики НАН Украины, г. Ужгород

МИКРОТРОННЫЙ АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СЕРЕБРА В ОБРАЗЦАХ ЗОЛОТА, ВИСМУТА И СВИНЦА

Выполнено инструментальный гамма-активационный анализ (ИГАА) образцов изделий из Ag, Au, Bi, Pb разной чистоты на микротроне М-30 ИЕФ НАН У. Энергия и ток ускоренных электронов составляли 17,5 MeV, 3-5 мкА соответственно. Гамма-спектрометрия облученных образцов осуществлена на Ge(Li) – детекторе ДГДК 100В; первичная обработка аппаратурных гамма-спектров – программой SBS-40. На этих этапах осуществлялся выбор аналитических линий. Может быть реализованная достаточно экспрессная активационная методика Ag (до 10 элементо-определений/ч). Граница определения Ag составляет $10^5 - 10^3$ г.

Ключевые слова: микротрон, гамма-активационный анализ, серебро, золото, висмут, свинец.