

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

12-86-737

Б.Л.Жуйков, Г.С.Попеко, Х.Д.Ортега

**НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ
ХИМИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
ДЛЯ АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА
НЕКОТОРЫХ
БЛАГОРОДНЫХ И РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Направлено в "Journal of Radioanalytical and Nuclear
Chemistry, Articles"

1986

Введение

Для повышения чувствительности активационного анализа ряда редких и благородных элементов используют различные методы химического концентрирования. Как правило, они базируются на пробирной плавке, сплавлении с щелочным флюсом или кислотном вскрытии образцов с последующей переработкой методами экстракции, ионного обмена, соосаждения и т.д. Все эти процессы сложны и не всегда дают надежные результаты, особенно в случае анализа благородных металлов. Делались попытки разработать газохимические методы концентрирования, основанные на летучести фторидов ^{1/1}, хлоридов и оксидов ^{2/2}; однако они не нашли широкого применения в аналитической практике ввиду технических сложностей и невысокой селективности.

В настоящей работе разрабатывается новый подход к химической переработке ^{3/3}, основанный на комбинации следующих принципов:

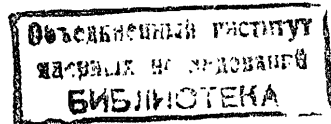
- 1) возгонка анализируемых элементов непосредственно из образца в токе воздуха (или водорода) при высокой температуре;
- 2) использование твердых реагентов (порошки нелетучих металлов, оксидов или хлоридов), взаимодействующих с матрицей образца, для повышения степени возгонки;
- 3) использование различных "химических фильтров", селективно поглощающих из газовой фазы мешающие или анализируемые летучие элементы.

На рис. I показано, какие элементы, по нашим данным ^{3/3}, возгоняют-

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|------|----|----|----|----|----|----|--|------|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|-------|--|----|--|--|--|--|--|--|--|-----|--|-----|----|----|----|----|----|--|--|-----|--|------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| IA | | IIA | | | | | | | | | | IIIA | | | | | | | | | | IVA | | | | | | | | | | VA | | | | | | | | | | VIA | | | | | | | | | | VIIA | | | | | | | | | | VIIIA | | | | | | | | | |
| Li | Ba | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rb | | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cs | | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fr | | Ra | Ac | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | VIII | | | | | | | | | | IIB | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | IX | | | | | | | | | | X | | | | | | | | | | XI | | | | | | | | | | XII | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | XIII | | | | | | | | | | XIV | | | | | | | | | | XV | | | | | | | | | | XVI | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | XVII | | | | | | | | | | XVIII | | | | | | | | | | XIX | | | | | | | | | | XX | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Li | Ba | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | K | Ca | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Rb | Sr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Cs | Ba | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Fr | Ra | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>□ Нелетуч в H₂ и O₂.</p> <p>▤ Летуч в H₂.</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>▦ Летуч в H₂, но реагирует с SiO₂.</p> <p>▧ Летуч в O₂.</p> </div> </div> | <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>▨ Летуч в O₂, но реагирует с SiO₂.</p> <p>▩ Нелетуч в виде оксидов, но летуч в O₂ в присутствии хлоридов.</p> </div> </div> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Рис. I. Летучесть элементов в токе водорода или кислорода при 1000–1200°C и их взаимодействие с SiO₂



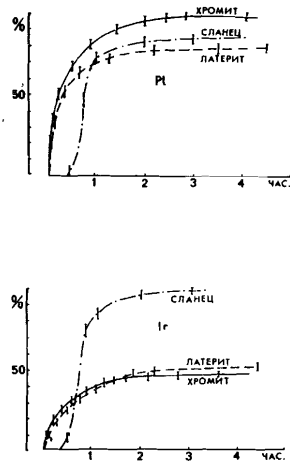


Рис.4. Зависимость улетучивания имплантированных ^{188}Pt и ^{188}Ir от времени нагревания (1200°C) при отсутствии твердого реагента.

пень возгонки Pt, однако выход Ir из образцов латерита и хромита невелик. Выход Pt из породы ультраосновного типа за это время обычно составляет 50–60%, а Ir – 40%.

Присутствие некоторых твердых реагентов заметно повышает выход. Твердый реагент способствует более полному разрушению кристаллической структуры образца

и связывает некоторые мешающие компоненты, например CaO , который препятствует возгонке платины из-за образования Ca_4PtO_6 ^[4]. Добавка TiO_2 повышает выход Pt из железистого латерита до 95–97%, а Ir – до 70%. Добавка Nb_2O_5 оказалась малоэффективной для железистого латерита, но повышала выход Pt и Ir из ультраосновной породы до 80%. Эффективным реагентом оказался порошок металлического ниобия (выход Ir из хромита возрос до 80–90%), однако этот реагент достаточно дорог.

Добавка хлорирующего реагента – FeCl_2 повышает выход Pt и Ir из латерита и ультраосновной породы до 70–80%, однако в этом случае несколько ухудшается очистка от нелетучих элементов.

В нашей работе^[3] исследовано влияние температуры и других факторов на полноту выделения Pt и Ir из хромитовых и сульфидных руд и сделаны выводы о химизме процесса. Необходимо отметить, что ввиду невысокого давления паров PtO_2 над металлической платиной, наша методика пока малоэффективна для образцов с большим содержанием платины (более 10 г/т), а также, по-видимому, для образцов россыпного типа.

Химические фильтры

В табл. I показаны температуры осаждения Pt, Ir, Os, Re, а также ряда мешающих анализу элементов на различных оксидах. На рис. 5 показана термохроматограмма некоторых элементов на Al_2O_3 . Как видно из рис. 5 и табл. I, с помощью фильтра из Al_2O_3 можно, например, эффективно очищать Pt, Ir, Re и Os от Na, фильтром из Nb_2O_5 – от

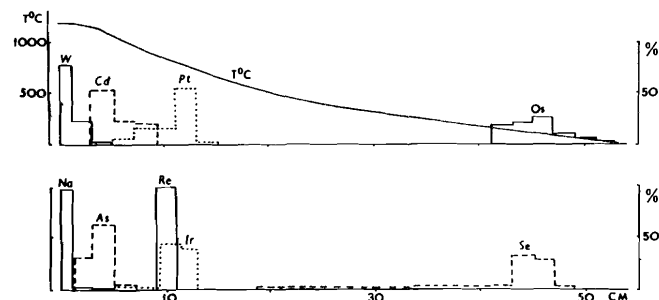


Рис. 5. Термохроматограмма некоторых элементов в колонке с насадкой из Al_2O_3 в токе воздуха.

Таблица I

Температура осаждения ($^{\circ}\text{C}$) элементов на различных оксидах в токе воздуха

| Элемент | CaO | Al_2O_3 | Nb_2O_5 | TiO_2 |
|---------|--------------|-------------------------|-------------------------|----------------|
| Pt | 1130 | 820 | 780 | 630 |
| Ir | 1100 | 870 | 1000 | 580 |
| Os | 460 | 230 | 280 | 100 |
| Re | 1060 | 900 | 900 | 720 |
| As | >1200 | 1170 | ~1000 | 1100 |
| W | >1200 | ≥1200 | ≥1200 | >1200 |
| Sb | >1150 | ≥1200 | ~1200 | >1200 |
| Cd | 1000 | 1160 | >1200 | 1070 |
| Se | 990 | 270 | 170 | 200 |
| Pb | 970 | ... | ≥1200 | ... |
| Zn | ~1000 | ... | ≥1200 | ... |

Cd, Zn, Pb, а фильтром из TiO_2 – от As, W, Sb (коэффициенты очистки более 10^4). В работе^[4] показано, что имеются также хорошие возможности использования фильтров из CaO , MgO и SiO_2 для разделения летучих элементов (рис. 1 и 2). Фильтр из MgO ($1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$) оказался наиболее подходящим коллектором для Pt, Ir, Au, Ag и Re, пропускающим Br и Se.

Таким образом, комбинируя различные химические фильтры, можно достигнуть почти полной очистки анализируемых элементов. Однако для рядовых анализов нет нужды делать сложные комбинации фильтров. Так, при нейтронно-активационном анализе обычно не требуются высокие степе-

ни очистки от Pb, Cd, Zn (фильтр из Nb₂O₅), но при рентгенофлуоресцентном анализе Pt такая очистка необходима, так как Pb и Zn создают большой фон в области аналитических линий Pt.

Анализ концентратов

Для нейтронно-активационного анализа Pt, Ir, Au, Ag и Re полученные концентраты (коллекторы из MgO) облучали в ядерном реакторе интегральным потоком нейтронов от 10¹⁶ до 10¹⁸ см⁻². В дальнейшем платину определяли по γ -линиям ¹⁹⁷Pt и дочернего нуклида ¹⁹⁹Au, иридий - по ¹⁹²Ir, золото - по ¹⁹⁸Au, рений - по ¹⁸⁶Re, серебро - по ^{110m}Ag.

Таблица 2
Коэффициенты очистки фракции
возгона от некоторых элементов

| | |
|----|------------------|
| Fe | $\geq 10^5$ |
| Co | $\geq 10^5$ |
| Sn | $\geq 10^5$ |
| Sc | $\geq 10^4$ |
| Cr | $> 10^6$ |
| Cu | 10^4 |
| Zn | $> 10^4$ |
| Na | 10^2-10^3 |
| Cs | $3 \cdot 10^2$ |
| Rb | $> 5 \cdot 10^2$ |
| W | 10^2-10^4 |
| Cd | 50 |
| As | $20-10^4$ |
| Sb | 10^3-10^4 |
| Se | 10^5 |
| Sb | $5 \cdot 10^3$ |
| Bi | $3 \cdot 10^2$ |

Предварительная химическая процедура обеспечивала высокие коэффициенты очистки от элементов, дававших большую активность при нейтронной активации (табл.2). Лишь незначительные активности посторонних элементов наблюдались в концентратах. В некоторых случаях были получены даже радиохимически чистые препараты благородных элементов за одну стадию переработки.

Абсолютная чувствительность определения элементов зависит от многих факторов. Обычные уровни чувствительности, достигаемые в наших

Таблица 3
Абсолютная чувствительность при
нейтронно-активационном анализе
(10⁻⁹г)

| Элемент | Флюенс, н/см ² | |
|---------|---------------------------|------------------|
| | 10 ¹⁶ | 10 ¹⁸ |
| Pt | 50 | 10 |
| Ir | 1 | 0,1 |
| Au | 0,1 | 0,01 |
| Ru | ... | 2 |
| Ag | 300 | 20 |
| Re | 20 | ... |

экспериментах при нейтронно-активационном анализе, указаны в табл.3.

При рентгенофлуоресцентном анализе мы использовали Si(Li)-детекторы разрешением около 200 эВ с изотопным источником возбуждения ¹⁰⁹Cd активностью 20 мКи. В концентратах на тонкой лавсановой пленке регистрация в тонком слое обеспечивала чувствительность определения Au, Pt и Re около 0,2 мкг.

Новый подход к концентрированию может быть применен и для анализа других редких и благородных элементов.

Авторы благодарны академику Г.Н.Флерову и профессору И.Зваре за плодотворные обсуждения.

Л и т е р а т у р а

1. Ригин В.И. Ж. Анал. хим., т.39, № 4, 1984, с.648.
2. Саттаров Г., Кист А.А., Давыдов А.В., Хатамов Ш. Радиохимия, т.27, № 6, 1985, с.784.
3. Жуйков Б.Л., Попеко Г.С., Фан Тху Хьонг. ОИЯИ, I2-85-493, Дубна, 1985.
4. Жуйков Б.Л. ОИЯИ, PI2-82-63, Дубна, 1982.

Рукопись поступила в издательский отдел
12 ноября 1986 года.

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

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

Жуйков Б.Л., Попеко Г.С., Ортега Х.Д.

12-86-737

Новые возможности химического концентрирования для активационного анализа некоторых благородных и редких металлов

Изучена возможность концентрирования Pt, Ir, Au, Ag, Re, а также некоторых других элементов из образцов хромитов, сульфидных руд, железистых латеритов, титаномагнетитов и сланцев. Процедура основана на возгонке выделяемых элементов в токе воздуха при 1200°C в присутствии твердых реагентов (TiO_2 , Nb_2O_5 , Nb), повышающих выход, и химических фильтров (CaO , MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5), поглощающих мешающие летучие элементы из газовой фазы. Для анализа полученных концентратов использовались методы нейтронной активации и рентгенофлуоресцентного изотопного возбуждения.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод Л.В.Пашкевич

Zhuikov B.L., Popeko G.S., Ortega H.D.

12-86-737

A New Approach to Chemical Concentration in Activation Analysis for Some Noble and Rare Elements

The possibility of concentrating Pt, Ir, Au, Ag, Re and some other elements from samples of chromites, sulfide ores, laterites, shales, titanium magnetites, and ultrabasic rocks was studied. A new simple procedure is based on sublimation of elements to be determined in air stream at 1200°C in the presence of some powdered reagents (e.g., TiO_2 , Nb_2O_5 , Nb) to enhance the yield, and on the use of chemical filters (CaO , MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5) absorbing the interfering volatile elements from the gas phase. Neutron activation and X-ray fluorescence isotopic excitation were used to analyze the obtained concentrates.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986