

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

3229/82

12/2-82

18-82-245

Д.Рубио, Х.Эстевес, Х.Брухертзайфер

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ
ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
СОДЕРЖАНИЯ Ni и Co
В ЖЕЛЕЗИСТЫХ ЛАТЕРИТАХ
С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКОЙ ПРОБ

Направлено в журнал "Заводская лаборатория"

1982

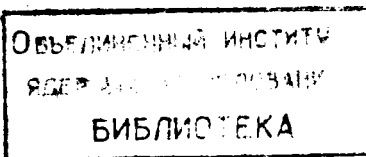
При геологическом поиске и в технологических процессах выделения Ni и Co из железистых латеритов требуются наряду со стандартными методами анализа и более чувствительные методы. В работе ^{1/} предложены ядерно-физические методы /гамма-активационный анализ - ГАА и нейтронно-активационный анализ - НАА/ массового и экспрессного инструментального анализа Ni, Co и других элементов в железистых латеритах. При этом достигнуты пороги чувствительности анализа для Ni - $5 \cdot 10^{-2}\%$ /ГАА/ и для Co - $4 \cdot 10^{-3}\%$ /НАА/. В ^{2/} описан рентгенофлуоресцентный метод анализа /РФА/ Ni в железистых латеритах. Порог чувствительности анализа Ni не указан, но, по нашим расчетам, этот порог должен быть $\sim 1-2 \cdot 10^{-2}\%$. В работе ^{2/} не проведены анализы Co, так как РФА этого элемента в железистых латеритах невозможен из-за сильного влияния K β -линии Fe/Fe $\kappa\beta$ = 7,06 кэВ/ на K α -линию Co /Co $\kappa\alpha$ = 6,93 кэВ/.

В данной работе при простой химической переработке проб и использовании таких же аналитических методов, как в ^{1,2/}, - РФА, ГАА и НАА, была поставлена задача улучшить пороги чувствительности для Ni и Co, достигнутые в ^{1,2/}. С этой целью нами предварительно выделялись и концентрировались Ni и Co на ионообменной смоле. В случае, если разрешение детектора оказывалось недостаточным для разрешения K α -линии Co и K α -линии Ni /Ni $\kappa\alpha$ = 7,48 кэВ/ дополнительно отделяли Ni от Co. Для возбуждения характеристического излучения Ni и Co применялись источники ⁷¹Ce и ¹⁰⁹Cd, для ГАА и НАА использовали тормозное излучение и фотонейтроны микротрона.

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРОБ

В состав железистых латеритов обычно входят: Fe - до 60%; Co - до 1%; Ni, Mn, Cr - до 3%; Al - до 15%; Si и Mg - до 20%. Эти элементы находятся в виде силикатных минералов, ферритов, хромитов и т.д.

Растворение железистых латеритов можно производить различными кислотами или их смесями ^{3/}. В данной работе было проверено несколько вариантов растворения Ni и Co. Наиболее полно их растворяет концентрированная плавиковая кислота /более 96 и 97% соответственно/.



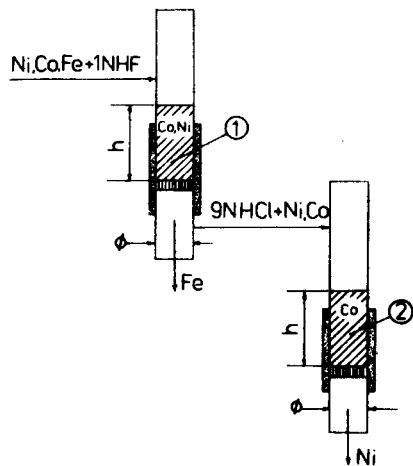


Рис.1. Схема катионного и анионного разделения Co, Ni и Fe в полиэтиленовых колонках: 1 - WOFATIT KPS (H^+); 2 - WOFATIT SBW (Cl^-), $\phi = 6$ мм; $h = 13$ мм.

Отделение Ni и Co от Fe и других элементов производилось разными авторами ионообменными методами с использованием анионитов /4-8/ и катионитов /6-10/. Нами с этой целью был выбран катионообменный метод извлечения Ni и Co в среде HF. При этом Ni и Co оставались на смоле,

а Fe вымывался раствором HF. Проведенное исследование отделения Ni и Co от Fe для растворенных проб железистых латеритов /исходный вес 0,1-10 г/ показало, что при использовании смолы WOFATIT KPS /в H^+ форме, с 8% ДВБ, размером зерен 40-80 мкм и весом 250 мг/ и полиэтиленовых колонок /см. рис.1/ эти элементы отделяются при концентрации $HF > 1N/Ni$ и Co остаются на смоле более 98% и Fe в растворе - более 97%/.

В работе /8/ предлагается метод разделения Ni и Co, адсорбированных катионитом. Указывается, что Ni десорбируется 15N раствором HF, а Co - 20N раствором HF. Нами были проведены опыты для выяснения возможности такого разделения. Определены коэффициенты распределения K_d /мл/г/ Ni и Co между катионитом и растворами плавиковой кислоты различной концентрации.

Все исследования в работе проводились с помощью изотопов ^{60}Co и ^{57}Ni , полученных на реакторе ИБР-30 11 и на микротроне МТ-17/12/. Гамма-спектры измеряли 4096-канальным анализатором и Ge(Li) - детектором объемом 35 см³ и разрешением по гамма-линии ^{137}Cs $E_\gamma = 662$ кэВ / ≈ 3 кэВ.

В тefлоновые пробирки с 250 мг катионита, очищенного от следов Ni, Co, Mn и Fe, добавляли по 20 мл растворов $HClO_4$ / $5 \times 10^{-3} N$ / с разными концентрациями HF, содержащими γ -активные изотопы ^{57}Ni / $10^{-4} N$ / или ^{60}Co / $10^{-4} N$ /.

Определена зависимость K_d от времени перемешивания - от 10 минут до 24 часов. Оказалось, что сорбция Ni и Co при всех концентрациях плавиковой кислоты не меняется в указанных временных пределах. После перемешивания растворов со смолой и отделения смолы центрифугированием измеряли активность раствора.

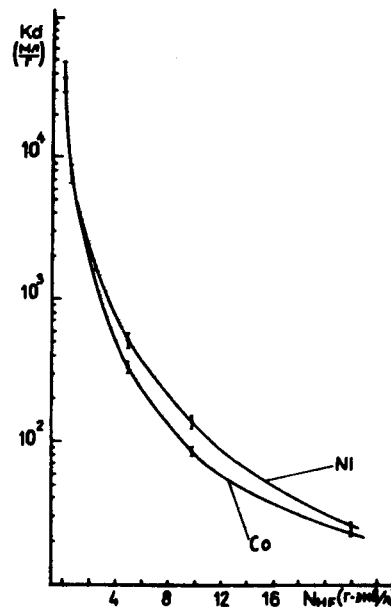


Рис.2. Зависимость K_d для Ni и Co от концентрации HF.

Полученная зависимость K_d от концентрации HF показана на рис.2. Видно, что кривые для Ni и Co совпадают в пределах ошибок измерения. Таким образом, на катионите (WOFATIT KPS) нельзя разделить Ni и Co, изменяя концентрацию раствора плавиковой кислоты.

Нами также исследована возможность разделения Ni и Co на катионите в нейтральной среде /NaF и $NaClO_4$ /, но также получены отрицательные результаты.

Разделение Ni и Co можно производить с помощью анионного обмена /4,13/ в среде соляной кислоты. Сильно кислый раствор, содержащий Ni и

Co, пропускается через анионит /AB-17 или Dowex 1x10/. При этом Co извлекается смолой, а Ni проходит с раствором через колонку.

Для вымывания Ni и Co из катионита и их разделения на анионите через колонку /см. рис.1/ с 250 мг катионита пропустили несколько раз по 5 мл 10N раствора HCl. Полученные элюаты пропускали через анионит /WOFATIT SBW в Cl^- форме, с 8% ДВБ, размером зерен 40-80 мкм и весом 250 мг/ /см. рис.1/, предварительно очищенный от следов Ni, Co, Mn и Fe. Элюаты из анионита слегка упаривали, после чего в них добавляли несколько капель дистиллированной воды и 250 мг катионита.

Результаты измерения всех полученных проб /смола и раствор/ показывают, что Ni и Co вымываются из катионита /более 99%/ при пропускании через колонку около 10 мл 10N раствора соляной кислоты. Co оставался в анионите /более 99%/, а Ni после промывания анионита 2-3 мл 10N раствора соляной кислоты проходил с раствором /более 99%/.

Серийную химическую переработку проб железистых латеритов с разделением Ni и Co производили следующим образом: образцы весом 0,1-10 г обрабатывались 5-10 мл концентрированной плавиковой кислотой в течение 15-30 минут. После разбавления до 100 мл полученный раствор (~1NHF) пропускать через ко-

лонку с катионитом (WOFATIT KPS) весом 250 мг со скоростью 1,2 мл/мин. Смола промывалась 10 мл 1N раствора плавиковой кислоты и 10 мл дистиллированной воды. Через колонку с катионитом пропусклось 10 мл 10N раствора соляной кислоты. Полученный элюат пропусклся через 250 мг анионита (WOFATIT SBW). Обе колонки промывались 2-3 мл 10N раствора соляной кислоты. Со остается в анионите, а Ni проходит с раствором. Раствор Ni объемом 12-13 мл слегка упаривается, после чего добавляется несколько капель воды и 250 мг WOFATIT KPS. После этого обе смолы высушиваются и готовятся для определения Ni и Co рентгенофлуоресцентным методом. Эталоны для анализа были приготовлены аналогично с использованием стандартных растворов Ni и Co.

АППАРАТУРА. МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ

При РФА содержания Ni и Co в железистых латеритах для возбуждения характеристического излучения проб были использованы пять источников ^{109}Cd общей активностью 6 мКи и кольцевой источник $^{71}\text{Ge}^{14/}$. Для измерения характеристического излучения применялись Si(Li) -детектор с разрешением по K_{α} - линии Mn \approx 240 эВ и 800-канальный анализатор фирмы "NOKIA" типа LP-4840. Пробы весом 250 мг помещались в кюветы из оргстекла диаметром 13 мм и высотой 10 мм с лавсановым дном толщиной 10 мкм. Определение содержания Ni и Co производилось методом внешнего стандарта.

При определении содержания Co в пробах НАА использовались тепловые нейтроны микротрона /реакция $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60\text{M}}\text{Co}$ /. При этом измерялась наведенная активность X-лучей внутренней конверсии $^{60\text{M}}\text{Co} /E_{K_{\alpha}} = 6,9$ кэВ, $T_{1/2} = 10,5$ мин $/^{11/}$. Время облучения и измерения образцов составляло 20 и 18 минут соответственно. Определение содержания Ni ГАА проводилось с использованием тормозного излучения микротрона по реакции $^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}^{1/}$. Измерения излучения $^{57}\text{Ni} /E_{\gamma} = 127$ кэВ и $T_{1/2} = 36$ часов/ производились при помощи Ge-детектора объемом 2,1 см³ с разрешением \approx 500 эВ по линии 59,5 кэВ и 4096-канального анализатора с программным пакетом АКТАН-60^{15/}. Время облучения составляло 2 часа и время измерения - 20 минут. Источником нейтронов и тормозного излучения служил микротрон Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ с энергией электронов 16 МэВ и средним током 25 мкА^{12/}.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Из четырех образцов железистых латеритов с известными содержаниями Ni, Co и Fe химическим путем были приготовлены 13 различных проб Ni и Co весом 250 мг каждая.

Таблица 1

Порог чувствительности РФА, НАА и ГАА Co и Ni / $\times 10^{-4}\%$ / железистых латеритов

№ пп	Образцы в разных вариантах	Элементы	РФА (^{71}Ge) t изм. = 20мин	РФА (^{109}Cd) t изм. = 20мин	НАА (Микротрон) t обл. = 20мин t изм. = 18мин	ГАА (микротрон) t обл. = 120мин t изм. = 20мин
1	2	3	4	5	6	7
1.	Железистый латерит без химической переработки (Fe = 43,8%; Co = 0,023%; Ni = 0,38%)	Ni	150 ^x	200 ^x	-	-
2.	Co + Ni на смоле из Ig железистого латерита после химического разделения (Fe = 44%)	Co Ni	- -	3,9 2,2	0,9 -	- 15
3.	Co + Ni на смоле из Ig железистого латерита после химического разделения (Fe = 52%)	Co Ni	- -	4,6 2,2	0,6 -	- 18
4.	Co + Ni на смоле-искусственная проба (Co = 0,0010%; Ni = 0,0010%)	Co Ni	1,3 1,0	1,8 1,7	0,5 -	- < ПЧА xx
5.	Co на смоле из Ig железистого латерита после химического разделения (Fe = 43%)	Co	-	3,2	3,5	-
6.	Co на смоле из Ig железистого латерита после химического разделения (Fe = 52%)	Co	-	4,6	2,9	-
7.	Co на смоле из Iog железистого латерита после химического разделения (Fe = 52%)	Co	-	0,4	0,3 ^{xxx}	-
8.	Co на смоле - искусственная проба (Co = 0,0010%)	Co	1,3	3,0	2	-
9.	Ni на смоле из Ig железистого латерита после химического разделения (Fe = 44%)	Ni	-	2,0	-	16
10.	Ni на смоле - искусственная проба (Ni = 0,0010%)	Ni	1,1	1,8	-	-

x - время измерения 4 мин.; xx - порог чувствительности анализа; xxx - время облучения 10 мин, время измерения 12 мин.

Таблица 2

Результаты определения содержания Co в железистых латеритах, время измерения 20 минут

Образец	Co ($\times 10^{-4}\%$)				
	РФА (^{109}Cd)		НАА ($t_{\text{одл.}} = 20\text{мин}$)		
	Co+Ni ^x	Co ^{xx}	Co+Ni ^x	Co ^{xx}	$\bar{C}_{\text{Co}} \pm \Delta \bar{C}_{\text{Co}}$
	1	2	3	4	
29	12,1	14,5	13,1	11,3	12,8 \pm 1,4
36	11,0	10,4	9,8	9,9	10,3 \pm 0,6
44	9,0	9,6	9,3	10,2	9,5 \pm 0,5
83	21,1	20,3	23,0	23,0	21,9 \pm 1,4

x - Co+Ni на смоле без Fe.

xx - Co на смоле без Ni и Fe.

Для различных методов анализа /РФА, НАА и ГАА/ на основании измерений указанных проб были определены пороги чувствительности анализа /ПЧА/ Ni и Co /по критерию $3\sqrt{I_{\text{фон}}}$ /.

В колонках 1 и 2 табл.1 приведены пороги чувствительности РФА Ni и Co с источниками возбуждения ^{71}Ge и ^{109}Cd . Для пробы 1 содержание Co невозможно определить по K_{α} -линии без его химического выделения из-за сильного влияния K_{β} -линии Fe на K_{α} -линию Co /см. рис.3, спектр 1/. При выделении Co из 1 г железистых латеритов с использованием ^{71}Ge ПЧА Co составляет $1,3 \cdot 10^{-4}\%$ /колонка 1/; в случае использования ^{109}Cd /колонка 2/ ПЧА находится в пределах $1,8-4,6 \cdot 10^{-4}\%$. При выделении Co из 10 г железистых латеритов достигается ПЧА $0,4 \cdot 10^{-4}\%$ /проба 7, колонка 2/.

Порог чувствительности анализа Ni без химического выделения Ni /проба 1/ составляет $\sim 150-200 \cdot 10^{-4}\%$. ПЧА Ni для проб с химической обработкой получен равным $\sim 1 \cdot 10^{-4}\%$ для случая использования ^{71}Ge /колонка 1/ и $\sim 1,7-2,2 \cdot 10^{-4}\%$ при использовании ^{109}Cd /колонка 2/.

В колонке 3 табл.1 приведены ПЧА Co при активации проб нейтронами микротрона. Видно, что при выделении Co из 1 г

Таблица 3

Результаты определения содержания Ni в железистых латеритах, время измерения 20 минут

Образец	Ni ($\times 10^{-4}\%$)				
	РФА (^{109}Cd)		ГАА ($t_{\text{одл.}} = 2\text{часа}$)		
	Co + Ni ^x	Ni ^{xx}	Co + Ni ^x	Ni ^{xx}	$\bar{C}_{\text{Ni}} \pm \Delta \bar{C}_{\text{Ni}}$
	1	2	3	4	
29	240	231	205	223	225 \pm 15
36	660	648	686	635	657 \pm 22
44	1100	1060	1055	1094	1077 \pm 23
83	360	392	400	392	386 \pm 18

x - Co + Ni на смоле без Fe.

xx - Ni на смоле без Co и Fe.

железистых латеритов после 20-минутного облучения и 18-минутного измерения ПЧА меняются в пределах $0,5-3,5 \cdot 10^{-4}\%$. Эти изменения обусловлены тем, что матрицы проб 5 и 6 активируются больше, чем матрицы проб 2,3 и 4. Это приводит к увеличению фона при измерениях. В случае пробы 7 при выделении Co из 10 г железистых латеритов /10-минутное облучение и 12-минутное измерение/ ПЧА для Co составляет $0,3 \cdot 10^{-4}\%$.

В табл.2 приведены результаты РФА и НАА Co для четырех химически обработанных образцов. Как видно из колонки 5, разброс результатов анализа, полученных разными методами, укладывается в пределы ошибок измерений $< \pm 11\%$ /относительная ошибка/.

В табл.3 показаны результаты РФА и ГАА Ni тех же четырех образцов. Как и для Co, разброс результатов анализа имеет вполне удовлетворительные значения.

На рис.3 приведены спектры проб, приготовленных из одного образца, полученные разными методами. При значительной разнице в содержании Ni и Co в образце и недостаточном разрешении Si(Li)-детектора выгоднее проводить измерения характер-

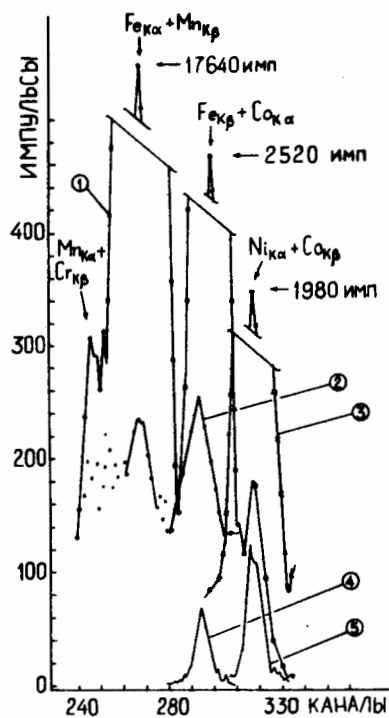


Рис.3. Спектры характеристического и гамма-излучений проб, приготовленных из одного исходного образца железистых латеритов с содержанием Fe -43,8%, Ni -0,38% и Co-0,023%: 1/ проба без химической переработки образца, источник возбуждения ^{71}Ge , время измерения 4 минуты; 2/ Co на смоле без Ni и Fe, источник возбуждения ^{109}Cd , время измерения 20 минут; 3/ Ni на смоле без Co и Fe, источник возбуждения ^{109}Cd , время измерения 20 минут; 4/ ^{60}Co / $E_{K\alpha}$ =6,9 кэВ/ при активации пробы фотонейтронами микротрона, время облучения и измерения - 20 мин и 18 мин соответственно; 5/ ^{57}Ni / E_{γ} =127 кэВ/ при активации пробы тормозным излучением микротрона, время облучения 2 часа, время измерения 20 мин.

ристического излучения Ni и Co в отдельных пробах /спектры 2 и 3/. Из рис.3 хорошо видно влияние эффекта матрицы при измерении пика $\text{Ni}_{K\alpha}$ в пробе без и с химической обработкой /спектры 1 и 3/. В спектре 2 пик $\text{Fe}_{K\beta}$ практически не влияет на определение Co по пику $\text{Co}_{K\alpha}$. В спектре 4 показан пик $\text{Co}_{K\alpha}$, полученный при активации пробы фотонейтронами микротрона. При этом ПЧА Co получается в ~4 раза лучше, чем при возбуждении проб источником ^{109}Cd . Для Ni при активации пробы тормозным излучением микротрона /спектр 5/ ПЧА получается в ~7 раз хуже, чем при возбуждении ^{109}Cd .

При анализе Ni разными методами получены результаты определения ПЧА, которые на ~2 порядка лучше, чем приведенное в работах ^{1,2}. Для Co результаты по ПЧА в ~40 раз лучше, чем в ¹. При дальнейшем концентрировании Ni и Co и увеличении времени измерений можно еще улучшить полученные результаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны высокочувствительные ядерно-физические методы анализа /РФА, НАА, ГАА/ Ni и Co в железистых латеритах с предварительным химическим выделением Ni и Co из проб. При выделении Ni и Co из 1 г железистых латеритов достигнуты следующие пороги чувствительности анализа Ni и Co: при РФА - для Ni и Co ~ 0,0001%; при НАА после 20-минутного облучения - для Co ~ 0,00005%; при ГАА после 2-часового облучения - для Ni ~ 0,0015%. Время измерения - 20 минут.

2. При РФА и выделении Co из 10 г железистых латеритов достигнут ПЧА для Co ~ 0,00004% /при 20-минутном измерении/. При НАА после 10-минутного облучения и 12-минутного измерения для этой же пробы достигнут ПЧА для Co ~ 0,00003%.

3. Разработана простая химическая методика выделения Ni и Co из железистых латеритов. Вскрытие образцов производилось концентрированной плавиковой кислотой. Отделение Ni и Co от Fe и других элементов производилось катионитом в 1N HF. Отделение Ni от Co осуществлялось анионитом в 9N HCl.

Авторы выражают глубокую благодарность академику Г.Н.Флерову за постоянный интерес к работе, профессорам Ю.С.Замятнину и И.И.Зваре за обсуждение результатов и ценные замечания, В.П.Доманову за помощь в подготовке рукописи к печати.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эрнандес А., Рубио Д. ОИЯИ, 18-80-337, Дубна, 1980.
2. Augustynski Z., Dziunikowski B., Meitin J. J.Radioanal. Chem., 1981, vol.63, No.2, p.325-334.
3. Doležal J., Povondra P., Sulcek Z. Descomposition techniques in Inorganic Analysis. I Liffe Books Ltd. Czechoslovakia, 1968.
4. Шемякин Ф.М., Степин В.В. Ионнообменный хроматографический анализ металлов. "Металлургия", М., 1970.
5. Севастьянов Ю.Г., Безматерных А.С. Изотопы в СССР, 1973, №33, с. 24.
6. Никитин М.К. ДАН СССР, 1963, 148, с. 595.
7. Strelow F.W. Sondorp H. Talanta, 1972, 19, p. 1113.
8. Danielsson L., Ekström T. Acta Chemica Scandinavica, 1966, 20, p. 2402.
9. Danielsson L., Ekström T. Acta Chemica Scandinavica, 1966, 20, p. 2415.
10. Ricg J.C. J.Radioanal.Chem., 1968, v.1, p.443.
11. Голиков В.В. и др. ОИЯИ, P3-5736, Дубна, 1971.
12. Выропаев В.Я. ОИЯИ, 14-9446, Дубна, 1976.

13. Mirza M.Y. Radiochimica Acta, 1973, 20, p. 135.
14. Рубио Д. ОИЯИ, 18-81-505, Дубна, 1981.
15. Хак Тхи И. ОИЯИ, 10-80-680, Дубна, 1980.

Рукопись поступила в издательский отдел
1 апреля 1982 года.