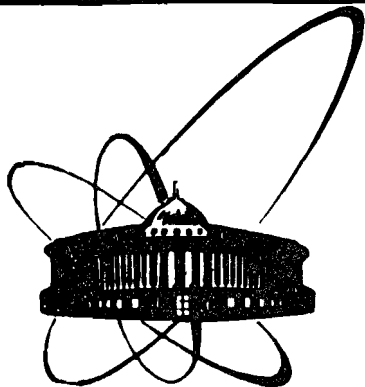


87-406



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

18-87-406

**Н.Содном, Ш.Гэрбиш, В.Е.Жучко, О.Д.Маслов,
А.Фидеркевич, Х.Христов.**

**МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ
ГАММА-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ
УГЛЕЙ**

Направлено в журнал "Химия твердого топлива"

1987.

Введение

Комплексное использование углей и уменьшение вредного воздействия продуктов сгорания на окружающую среду требует планомерного исследования свойств углей, их калорийности, зольности и элементного состава.

Основным поисковым методом выявления и оценки содержания микроэлементов в углях является полуколичественный или приближенный количественный спектральный анализ зол углей ^{/1/}. Золу получают специальным озолением навесок угля, что приводит к потере легколетучих элементов, а селен, ртуть и некоторые другие теряются полностью. Кроме того, при этом не определяются Au, Se, Hg, Re, Ta, Tl, Cs и др. ^{/1/}. В углях установлено присутствие более 50 "малых" элементов, однако в пределах чувствительности массовых спектральных анализов устойчивые концентрации имеют только I2-I6 элементов ^{/2/}.

В связи с этим успешно используют ядерно-физические методы многоэлементного анализа углей ^{/3,4/}. Среди этих методов гамма-активационный анализ обладает рядом особенностей, позволяющих достигнуть низкого предела обнаружения для элементов, в том числе важных в геохимическом отношении Ni, Sr, Zr, Rb, Tl, Pb, Bi и др. ^{/5/}. Однако работ по гамма-активационному анализу все еще мало, а этот метод может быть перспективным в определении элементного состава углей.

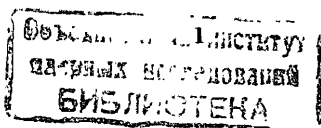
В настоящей работе описывается методика многоэлементного инструментального гамма-активационного анализа (ИГАА) углей с использованием тормозного излучения циклического ускорителя электронов - микротрона.

При помощи данного метода были определены макро- и микрокомпоненты углей и углистых пород из месторождений Монголии, Польши и СССР.

Экспериментальная часть

Приготовление образцов и стандарты. Образцы каменного и бурого углей, золы и стандартные образцы в виде порошка помещали в полиэтиленовые цилиндрические капсулы Ø 35 мм и высотой 5 мм, закрытые с торцов лавсановой пленкой толщиной 6-10 мкм.

В качестве эталонов использовали стандартные образцы почв СССР



СП-1 (№ 901-76 ГОСТ), СП-2 (№ 902-76 ГОСТ); МАГАТЭ Soil-5, Soil -7; стандартные образцы МНР медно-молибденовой руды и отходов флотации УСЗ 3(85) и УСЗ 4(85).

Количество образцов вместе со стандартами при одном облучении составляло не более 12 штук из-за ослабления интенсивности тормозного излучения с удалением от мишени. Оптимальная геометрия облучения на микротроне выбрана так, как это описано в работе /6/.

Образцы со стандартами одновременно облучали в течение 4-5 часов тормозными гамма-квантами микротрона Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Максимальная энергия ускоренных электронов выбрана равной 18 МэВ, что позволило исключить реакцию (γ, n) на углероде.

Основные макрокомпоненты состава углей приведены в таблице I(a) /7/, а их фотоядерные реакции - в таблице I(б).

Таблица I(a)

Среднее содержание некоторых основных макрокомпонентов углей

Тип угля	Среднее содержание элементов (%)			
	углерод	водород	кислород	азот
Бурый уголь	60-75	5,5-4,5	35-17	0,75-2,1
Каменный уголь (для битума)	75-92	5,6-4,0	20-3,0	0,75-2,0
Антрацит	92-95	4,0-2,9	3,0-2,0	0,5-2,0

Таблица I(б)

Некоторые данные фотоядерных реакций для этих элементов

Элементы	Стабильный изотоп и распространенность (%)	Радиоактивный изотоп и их период полураспада (мин)	Порог (γ, n) реакции $E_{пор.}$ (МэВ)
Углерод	^{12}C ; 98,89	^{11}C ; 20,4	18,72
Кислород	^{16}O ; 99,76	^{15}O ; 2,05	15,67
Азот	^{14}N ; 99,63	^{13}N ; 9,97	10,55

Средний ток ускоренных электронов во время облучения составлял 10-13 мкА. Распределение потока тормозных гамма-квантов вдоль образцов определяли с помощью мониторов, изготовленных из ленточного полиэтиленового кабеля, имеющего в своем составе поволоченные вольфрамовые нити. Такие мониторы имеют более богатый спектр наведенной активности и меньшую активность, чем медные. Измерения спектров гамма-

излучения облученных образцов осуществляли на полупроводниковом Ge(Li)-детекторе объемом $\sim 70 \text{ см}^3$ с разрешением 3,5-4 кэВ на линии 1332 кэВ ^{60}Co . В области низких энергий (< 150 кэВ) использовали детекторы из сверхчистого Ge ($\sim 2,1 \text{ см}^3$) и тонкий Ge(Li)-детектор с разрешением 0,6 кэВ на линии 122 кэВ ^{57}Co .

Накопление и обработку гамма-спектров производили на анализаторах LP-4900 фирмы NOKIA и анализаторе "Титан" /8,9/.

Для количественного определения содержания элементов использовали относительный метод анализа. Повторные измерения на двух спектрометрах с разным временем охлаждения позволили определить более 36 элементов в углях и углистых породах с точностью 5-15%.

Методика расчета содержания элементов. Для количественного расчета содержания элементов C_x в образцах углей и углистых пород использовали формулу

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{\frac{I_x}{m_x \mu_x}}{\frac{I_{ст}}{m_{ст} \mu_{ст}}} \cdot \exp 0,693 \cdot (\Delta t_x - \Delta t_{ст}) / T_{I/2}, \quad (1)$$

где $C_{ст}$ - содержание определяемого элемента в стандарте, % или г/т,

$m_x, m_{ст}$ - массы образца и стандарта, г,

$\mu_x, \mu_{ст}$ - коэффициенты поправки потока гамма-квантов на образце и стандарте, полученные с помощью активности мониторов,

$I_x, I_{ст}$ - площадь аналитического пика гамма-излучения данного радиоактивного изотопа в образце и стандарте,

$\Delta t_x, \Delta t_{ст}$ - интервал времени между началом серии измерений и началом измерения образца и стандарта соответственно, мин.

Расчеты предела обнаружения L_D и предела определения L_Q данного элемента в пробе угля производили по формулам, полученным Керри /10/ для полупроводниковых детекторов:

$$L_D = C \cdot \frac{(2,71 + 4,67 \sqrt{I_{\phi}})}{I}, \quad (2)$$

$$L_Q = C \cdot \frac{50 \cdot (1 + \sqrt{1 + I_{\phi} / 12,5})}{I}, \quad (3)$$

где I_{ϕ} - площадь фона под пиком,

I - площадь пика,

C - концентрация, % или г/т.

Предел обнаружения, полученный по формуле (2), превышает в 1,56 раз величину, рассчитанную по критерию $3 \sqrt{I_{\phi}}$.

Величина L_Q дает предельное значение концентрации, определяемое с точностью не хуже 10% в данном образце.

Содержание элементов в образцах и соответствующие пределы L_D и L_Q рассчитывали по программе КОНЦЕНТРАЦИЯ, написанной на языке БЕЙСИК с помощью микроЭВМ МИКАМ-2.

Результаты и обсуждение

В таблице 2 даны временные режимы измерения образцов для определяемых элементов. Времена охлаждения и измерения наведенной активности изотопа определяемого элемента выбирали в зависимости от минимальной и оптимальной величины предела обнаружения L_D и предела определения L_Q .

Таблица 2

Оптимальные времена выдержки и измерения для определяемых элементов

	Время		Определяемые элементы
	выдержки	измерения	
I	0,5 ч	5-10 мин	K, Cl, Sr, Nd, Zn
II	2-5 ч	0,5 ч	Er, Sc, Fe, Sr, Ca, Ti, Mg, Ge, Cu, Ta, Sm, Ni, Cs, Sb, Mo, Ba, Zr, Hg, Pb, Th
III	5-7 сут	I ч	As, Nb, Rb, Au, Tl, Re, U
IV	20 сут и более	I ч	Na, Cr, Mn, Co, Zn, Y, Ce, Nd, Se, Te, W, Hg

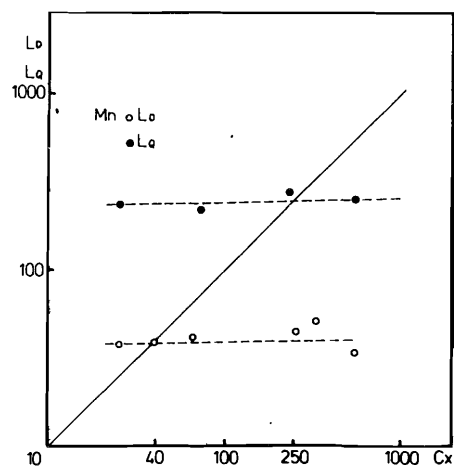


Рис.1. Зависимость предела обнаружения L_D и предела определения L_Q от концентрации марганца в углях.

На рис.1,2,3 представлены экспериментальные значения L_D и L_Q , полученные в различных режимах и в разных концентрациях для некоторых определяемых элементов, отличающихся по периоду полураспада. Как видно из рис.3, интервал времени охлаждения, для которого относительные значения $L_D < 1$, очень широк, от нескольких сотых до 2-4 периодов полураспада.

Кроме того, эти зависимости имеют минимум в районе 0,3-0,5 периода полураспада. Для L_Q область минимальных значений сдвигается в сторону более коротких времен охлаждения.

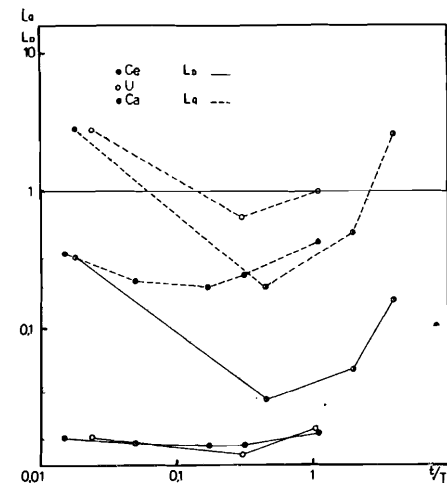


Рис.2. Зависимость предела обнаружения L_D и предела определения L_Q от отношения времени охлаждения к периоду полураспада, $t/T_{1/2}$, для церия, урана и кальция.

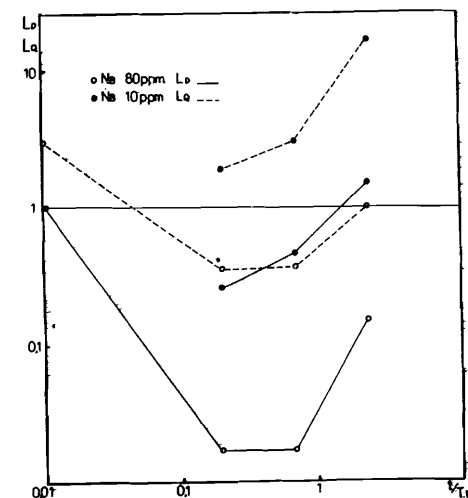


Рис.3. Зависимость предела обнаружения L_D и предела определения L_Q от отношения времени охлаждения к периоду полураспада, $t/T_{1/2}$, для ниобия.

Таблица 3

Основные гамма-кванты, интерферирующие реакции и пределы обнаружения элементов в угле при ИГАА на энергии электронов 18 МэВ

Элементы	Радионуклиды	Период полураспада, T _{1/2}	Энергия и относительная интенсивность основных аналитических линий, кэВ и %	Мешающие элементы и реакции	Предел обнаружения, г/т
1	2	3	4	5	6
Na	²² Na	2,60 г	I274,6 (100)		260
Mg	²⁴ Na	15,03 ч	I368,5 (100); 2754,1 (100)	²³ Na(n,γ)	70
Cl	³⁴ Cl	32,0 мин	2I28,5 (48); I45,7 (36)		5 +
K	³⁸ K	7,6I мин	2I66,8 (100)		300
Ca	⁴⁷ Ca	4,54 д	I296,8 (75); 807,9 (7)		200
	⁴³ K	22,2 ч	372 (82); 6I6 (65)		250
Sc	⁴⁴ Sc	3,92 ч	II57 (100)		I
Ti	⁴⁶ Sc	84 д	889,3 (100); II20,5 (100)	⁵⁰ V(γ,α)	100
	⁴⁸ Sc	43,67 ч	983,3 (100); IO37,4 (98)		150
			I3II,7 (100)		5
Cr	^{5I} Cr	27,70 д	320,1 (9,8)		100
Mn	⁵⁴ Mn	3I2,2 д	834,8 (100)		100
Fe	⁵⁶ Mn	2,58 ч	846,6 (99); I8II,2 (30)	⁵⁵ Mn(n,γ)	100
Co	⁵⁸ Co	70,78 д	8IO,6 (99)		I
Ni	⁵⁷ Ni	36,0 ч	I377,6 (85); I27,3 (I5)		I +
Cu	⁶⁴ Cu	I2,70 ч	I345,8 (0,48)		IO
Zn	⁶³ Zn	38,4 мин	669,6 (8,5); 96I,9 (6,7)		50
	⁶⁵ Zn	244 д	III5,5 (50)		5
	⁶⁹ Zn	13,9 ч	438,9 (100)	^{7I} Ga(γ,np)	20
	⁶⁷ Cu	6I,9 ч	I84,6 (45); 93 (I6)	^{7I} Ga(γ,α)	IO
Ge	⁶⁹ Ge	39 ч	II06,5 (26); 574 (I2)		IO
As	⁷⁴ As	I7,77 д	595,9 (6I); 636 (I5)		0,5
Se	⁷⁵ Se	I20 д	264,7 (58); I35,9 (58)		IO
Rb	⁸⁴ Rb	34,5 д	88I,5 (75)		2
Sr	^{85m} Sr	67,7 мин	23I,5 (85); I5I,3 (II,6)		0,5 +
	^{87m} Sr	I68,6 мин	388,4 (83)		I
Y	⁸⁸ Y	IO8 д	898 (93); I836 (99)		2
Zr	⁸⁹ Zr	78,4 ч	909 (99)		I
Nb	^{92m} Nb	IO,15 д	934,5 (95,5)		I
Mo	⁹⁹ Mo	66,0 ч	I40 (9I); I8I,1 (6)		I

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Sn	¹¹⁷ Sn	I4,0 д	25,1 (50); I57,4 (65)		IO +
Sb	¹²² Sb	2,70 д	565 (63); 693, (3,27)	^{I23} Te(γ,p)	0,5
	^{I20} Sb	5,76 д	II7I (100); I97,2 (89)	^{I22} Te(γ,np)	+
			89,86 (77)		
Te	^{I24} Sb	80,3 д	602,7 (98); I69I (50)		IO
I	^{I26} I	I3,0 д	388,5 (35); 666,2 (32,6)		5
Cs	^{I32} Cs	6,47 д	667,6 (100); 29,78 (40)	^{I34} Ba(γ,np)	0,5 +
Ba	^{I35m} Ba	28,7 ч	268,1 (I6); 32,19 (37,5)		5 +
Ce	^{I39} Ce	I37,5 д	I65,8 (8I); 33,44 (9);		I +
			33,0 (4,79)		
	^{I4I} Ce	32,5I д	I45,45 (49)		5 +
Nd	^{I4I} Nd	2,5 ч	Kα; Kβ Pr (35,9; 40,75)		3 +
Sm	^{I53} Sm	46,75 ч	IO3,2 (29); 40,9 (I6);		0,5 +
			4I,54 (30)		
Er	^{I6I} Er	3,1 ч	Kα; Kβ Ho (47,53; 53,93)		0,1 +
Ta	^{I80m} Ta	8,1 ч	55,79 (39); 54,6 (2I);	^{I82} W(γ,np)	0,1 +
			63,2 (I3)		
W	^{I8I} W	I2I,2 д	56,28 (22); 57,54 (40)		5 +
			65,2 (I3)		
Re	^{I84} Re	38 д	903,2 (36); 894,7 (I6)	^{I86} Os(γ,np)	I
			792 (36)		
	^{I86} Re	90,64 ч	I37,16 (I2)	^{I87} Os(γ,p)	I +
Au	^{I96} Au	6,2 м	356 (94); 333 (24);	^{I98} Hg(γ,np)	I +
			66,83 (44)		
Hg	^{I98} Au	2,695 д	4II,8 (95)		2
	^{I99} Hg	42,6 мин	68,8 (36); 77,35 (I9)		I +
Tl	²⁰² Tl	I2,2 д	439,58 (95); 70,82 (42)	²⁰⁴ Pb(γ,np)	I +
			68,89 (23)		
Pb	²⁰³ Pb	52,1 ч	279,18 (8I); 72,87 (47)		2 +
			70,83 (26)		
Th	^{23I} Th	25,6 ч	84,24 (5); 63,33 (3)		0,1 +
			89,94 (I,09)		
U	²³⁷ U	6,75 д	207,95 (23); 59,54 (35)		0,1 +
			IOI,1 (27)		

+) Измерение проведено на тонких детекторах.

В таблице 3 даны основные аналитические гамма-линии радионуклидов, интерферирующие реакции и пределы обнаружения элементов в углях при количественном гамма-активационном анализе.

Таблица 4

Результаты ИГАА углей из месторождений МНР и ПНР

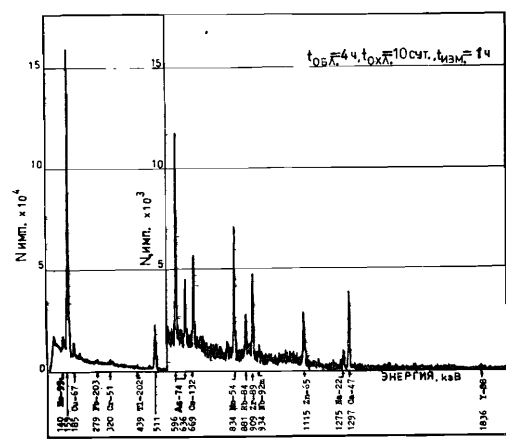


Рис.4. Гамма-спектр бурого угля. Масса пробы 2,93 г.

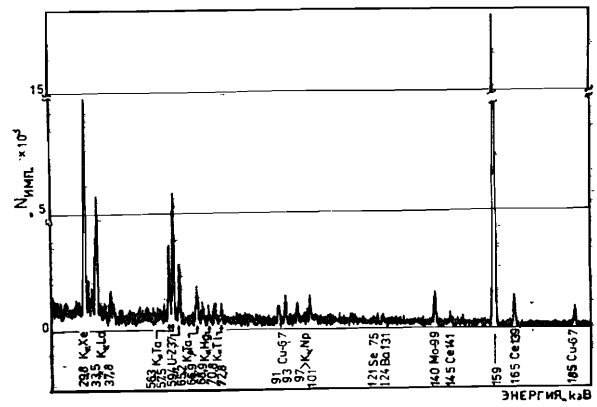


Рис.5. Низкоэнергетический гамма-спектр бурого угля. Масса пробы 2,93 г. Время облучения 4 ч, время охлаждения 10 сут и время измерения 1 ч.

На рис.4 и 5 представлены гамма-спектры бурого угля. Как видно из рисунков, использование при измерении наведенной активности тонкого Ge(Li)- и чистого Ge-детекторов с малыми объемами существенно расширили количество определяемых элементов и снизили пределы обнаружения ряда элементов, таких как Nd, Er, W, Ta, Tl, Pb, Au, Hg, Th и U.

При применении для аналитических целей низкоэнергетических и характеристических рентгеновских гамма-квантов необходимо учитывать самопоглощение в образце.

Элементы	Един. измерения	Интервал содержаний		Предел	
		МНР	ПНР	обнаружения	определения
Натрий	%	0,05-0,3	< 0,03-0,4	0,03	0,1
Магний	"	0,03-0,8	0,07-0,4	0,02	0,1
Кальций	"	< 0,02-2,0	0,25-3,5	0,02	0,1
Титан	"	0,02-0,32	0,05-0,25	0,01	0,1
Марганец	"	0,007-0,08	0,01-0,06	0,004	0,025
Железо	"	0,5-2,7	0,1-1,7	0,1	0,3
Хлор	г/т	10-80	< 5	5	10
Скандий	"	1-31	1-15	1	10
Хром	"	5-51	10-220	5	20
Кобальт	"	2-10	< 1	1	10
Никель	"	2-45	5-125	1	10
Медь	"	< 10	< 10	10	50
Цинк	"	5-90	20-130	5	10
Германий	"	< 10	< 10	10	30
Мышьяк	"	1-28	2-150	0,5	10
Рубидий	"	2-40	< 2-25	2	15
Стронций	"	100-1900	100-600	0,5	10
Иттрий	"	3-32	2-20	2	10
Цирконий	"	11-141	3-260	1	5
Ниобий	"	1-10	1-80	1	10
Молибден	"	2-16	< 1	1	5
Олово	"	< 10	< 10	10	20
Сурьма	"	1-3	0,5-3	0,5	5
Цезий	"	1-8	0,5-15	0,5	5
Барий	"	60-670	35-350	5	15
Церий	"	< 5-70	< 5-120	5	15
Неодим	"	< 3-10	< 3-40	3	20
Самарий	"	1-20	0,1-10	0,5	5
Эрбий	"	1-20	0,2-20	0,1	2
Тантал	"	1-4	0,1-5	0,1	2
Вольфрам	"	< 5	< 5	5	15
Рений	"	< 1	< 1	1	10
Таллий	"	< 1	< 1	1	10
Свинец	"	2-300	< 2-8	2	10
Торий	"	1-15	1-15	0,1	5
Уран	"	1-300	0,4-3,5	0,1	2

Самопоглощение в образцах угля определяли экспериментально с помощью точечного источника ^{226}Ra , измеряя ослабление интенсивностей гамма-квантов, проходящих через образец на детектор.

В таблице 4 представлены результаты анализа углей из 17 месторождений МНР и 16 месторождений ПНР. Даны интервал концентраций и пределы обнаружения I_D и определения I_Q .

При 4-5-часовом облучении проб углей можно определить содержание 40-50 элементов при соблюдении оптимального времени выдержки и измерения (см. табл.2).

При определении содержания Mg и Fe по гамма-линиям изотопов ^{24}Na ($T_{1/2}=15$ ч) и ^{56}Mn ($T_{1/2}=2,58$ ч), образующихся по реакции (γ, p), в образцах угля нужно обратить внимание на содержание натрия и марганца. Если содержание Na и Mn больше $1 \cdot 10^{-2}$ г/г, то необходимо внести корректировку вклада их влияния по гамма-линиям 1274 кэВ ^{22}Na и 834 кэВ ^{54}Mn .

Благодаря выбору энергии ускоренных электронов, равной 18 МэВ, для большинства элементов подавлены interfering фотоядерные реакции, такие как ($\gamma, 2n$), ($\gamma, n + p$), (γ, α), ($\gamma, 3n$) и др.

Выводы

1. Разработана и испытана на большом числе образцов инструментальная гамма-активационная методика определения макро- и микроэлементов в углях.

2. При 4-5-часовом облучении гамма-квантами микротрона проб углей можно определить содержание 40-50 элементов.

3. Пределы обнаружения ряда элементов (Re, Ta, Tl, Cs, Au, Th, U, Mo, Nb, Zr, As, Sc) достигают $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ г/г.

Авторы выражают благодарность Г.Н.Флерову за постановку задачи и ценные указания и Ю.П.Гангрскому за обсуждение результатов.

Л и т е р а т у р а

1. Клер В.Р. Изучение сопутствующих полезных ископаемых при разведке угольных месторождений. "Недра", М., 1979, с.217, 228.
2. Клер В.Р., Ненахова В.Ф. Парагенетические комплексы полезных ископаемых сланцевосных и угленосных толщ. "Недра", М., 1981, с.36.
3. Lindstrom R.M. et al. Anal. Chem., 1979, 51, p.2209.
4. Ruch R.R. et al. J. Radioanal. Chem., 1977, 38, p.413.
5. Якубович А.Л. и др. Ядерно-физические методы анализа горных пород. М., Атомиздат. 1973.
6. Эрнандес А., Белов А.Г. РИ-82-И17, Дубна, ОИЯИ, 1982, с.196.

7. Clayton C.G., Wormland M.R. Int. J. Appl. Radiation and Isotopes, 1983, 34, p.8.

8. Глейбман Э.М., Жучко В.Е. РИО-80-51, Дубна, ОИЯИ, 1980.

9. Глейбман Э.М., Тарасов В.В. РИО-12461, Дубна, ОИЯИ, 1979.

10. Currie L.A. Anal. Chem., 1968, 40, p.586.

Рукопись поступила в издательский отдел
11 июля 1987 года.