

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

С57

18-87-649

Н.Содном, Ш.Гэрбиш, О.Д.Маслов,
К.А.Гаврилов, А.Г.Белов

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ АКТИВАЦИОННЫЙ МЕТОД
АНАЛИЗА ХЛОРА В УГЛЯХ

Направлено в журнал "Isotopenpraxis"

1987

Введение

Хлор относится к числу вредных компонентов и при сжигании углей с повышенным его содержанием оказывает вредное воздействие на аппаратуру ТЭЦ и окружающую среду. Поэтому при технологическом использовании углей необходимо определить содержание в них хлора.

В лабораторной практике применяются два варианта методики определения хлора в углях: сжигание в калориметрической бомбе или со смесью Эшка /1/, извлечение водой с последующим титрованием раствором азотнокислой ртути (ГОСТ 9326-77).

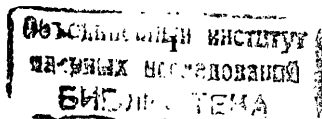
Методики являются трудоемкими и не позволяют определять хлор менее 0,05% из-за его присутствия в применяемых реактивах. Поэтому и систематических данных о распределении хлора в угольном веществе не имеется /2/.

Инструментальный активационный анализ менее трудоемок при массовых определениях какого-либо элемента, обладает большой чувствительностью и экспрессностью /3/.

Определение содержания хлора может быть осуществлено двумя способами: I. Использование реакции радиационного захвата нейтрона $^{37}\text{Cl}(n, \gamma)$ с образованием гамма-активного изотопа ^{38}Cl ($T_{1/2} = 37,18$ мин), распад которого сопровождается испусканием γ -квантов с энергией 1642 (31%) и 2168 (47%) кэВ.

2. Получение по реакции $^{35}\text{Cl}(\gamma, n)$ возбужденного изомерного состояния хлора ^{34m}Cl ($T_{1/2} = 32,4$ мин), при переходе которого в основное состояние испускаются γ -кванты с энергией 145,7 (45%); 1177,5(12,5%); 2128,5(39%) и 3305(12,5%) кэВ.

Для активации хлора могут быть использованы нейтроны и гамма-излучение: а) нейтроны ядерного реактора, поток нейтронов 10^{13} н.см $^{-2}$ с $^{-1}$; б) нейтроны и тормозное излучение, получаемые на линейных ускорителях электронов и микротронах (потоки гамма-квантов 10^{13} - 10^{14} квант см $^{-2}$ с $^{-1}$ и фотонейтронов 10^8 - 10^9 н.см $^{-2}$ с $^{-1}$; в) радиоизотопные источники ^{252}Cf , $\text{Sb} + \text{Be}$ и др. с выходом нейтронов 10^9 - 10^{10} н.с $^{-1}$.



Результаты и обсуждение

Результаты проведенных исследований даны в таблице I.

Таблица I

Результаты анализа хлора в углях с помощью реакций (n, γ) и (γ, n)

№ п/п	Ядерная реакция	Источник излучения	Детектор	Энергия, кэВ	Время измерения, мин	Предел обнаружения, %
1	(n, γ)	^{252}Cf	NaI (Tl) (80x80)	I642 2I68	30	0,3
2	(n, γ)	^{252}Cf	NaI (Tl) (47x40)	I642 2I68	30	1,7 1,2
3	(n, γ)	^{252}Cf	NaI (Tl) (75x25)	I642 2I68	30	0,3
4	(n, γ)	^{252}Cf	BGO	I642	30	0,2
5	(n, γ)	MT-22	NaI (Tl) (75x25)	I642 2I68	30	0,03
6	(γ, n)	MT-22	Ge (Li)	II77 2I27	30	10^{-3} 10^{-3}
7	(γ, n)	MT-22	Ge или Ge(Li)	I45,7	15	$5 \cdot 10^{-4}$

Нейтронный активационный анализ

Для устранения влияния изотопа ^{28}Al ($T_{1/2}=2,5$ мин/, имеющего гамма-линию I779 кэВ, достаточно 15-минутной выдержки после облучения. ^{56}Mn ($T_{1/2}=2,58$ ч и ^{72}Ga ($T_{1/2}=14,1$ ч) имеют гамма-линии I8II, 2II0, 220I кэВ соответственно вблизи гамма-линий ^{38}Cl (I642, 2I68 кэВ). Таким образом, марганец и галлий – основные элементы, определяющие величину фона при анализе хлора в углях, и следовательно, предел обнаружения и ошибку измерений при нейтронно-активационном анализе.

При применении для активации образцов углей нейтронного источника ^{252}Cf ($5 \cdot 10^7$ н.с $^{-1}$) и измерения наведенной активности изотопа ^{38}Cl сцинтилляционным детектором предел обнаружения хлора равен 0,3%. А предел обнаружения марганца при условиях облучения проб для анализа достигает 0,005%. Обычно содержание марганца в бурых углях находится в диапазоне 0,01–0,1 %, поэтому гамма-линии изотопа ^{56}Mn всегда будут присутствовать в том диапазоне энергий, который измеряется при анализе хлора. То же относится и к галлию. Для того чтобы устранить влияние изотопов Mn и Ga, необходимо проводить измерение наведенной активности Cl в углях с помощью Ge (Li)-детектора, при этом предел обнаружения хлора по $E_{\gamma} = I642$ кэВ равен 0,2%, а по $E_{\gamma} = 2I68$ кэВ – 0,7%. Если же использовать для активации ^{252}Cf с интенсивностью нейтронного потока $5 \cdot 10^9$ н.с $^{-1}$, то предел обнаружения хлора в углях будет порядка $2 \cdot 10^{-3}$ %. Полученные результаты не противоречат данным

по определению хлора в растениях, геологических объектах и т.д. /4,5/. Применение для облучения нейтронного источника может обеспечить анализ 96 образцов в сутки при работе в две смены по 8 часов каждая.

Гамма-активационный анализ

Для апробации разрабатываемого метода ГАА определяли выход фото-ядерной реакции $^{35}\text{Cl}(\gamma, n)^{34m}\text{Cl}$ при некоторых энергиях тормозного излучения микротрона.

С этой целью облучали образцы $\text{Sn Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (чда) массой 400 мг и определяли выход ^{34m}Cl по формуле:

$$\gamma = \frac{A_0}{n \cdot I \cdot (1 - \exp(-\lambda t))}, \text{ где}$$

γ – выход изотопа ^{34m}Cl , распад.моль $^{-1} \cdot \text{P}^{-1}$,
 n – число молей Cl,
 I – интенсивность потока гамма-квантов, P.мин $^{-1}$,
 t – время облучения, мин,
 λ – постоянная радиоактивного распада ^{34m}Cl , 0,0214 мин $^{-1}$.

Результаты определения выхода реакции $^{35}\text{Cl}(\gamma, n)^{34m}\text{Cl}$ даны в таблице 2. Для сравнения на рисунке I нанесены наши результаты и данные других авторов /7,8,9/ на эмпирической кривой выхода этой реакции из работы /10/. Согласие наших результатов с литературными данными вполне удовлетворительное.

Таблица 2
Результаты определения выхода реакции $^{35}\text{Cl}(\gamma, n)^{34m}\text{Cl}$

Энергия ускоренных электронов (E_0), МэВ	Выход изотопа ^{34m}Cl , распад моль $^{-1} \cdot \text{P}^{-1}$
I4	$3,0 \cdot 10^2$
I8	$4,3 \cdot 10^4$
I9	$8,4 \cdot 10^4$
2I	$1,2 \cdot 10^5$

Содержание хлора в нескольких сотнях образцов бурных углей определяли с помощью гамма-активационного анализа с пределом обнаружения $(1-5)10^{-4}$ %. Содержание хлора в исследуемых образцах изменялось от 10^{-2} % до $5 \cdot 10^{-4}$ %. На рисунке 2 показан гамма-спектр бурого угля, содержащего 10^{-3} % хлора.

Активацию хлора в углях проводили тормозным излучением с энергией I8 МэВ. При этом уменьшается фон от позитронного распада изотопа углерода, образующегося по реакции $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ с порогом энергии

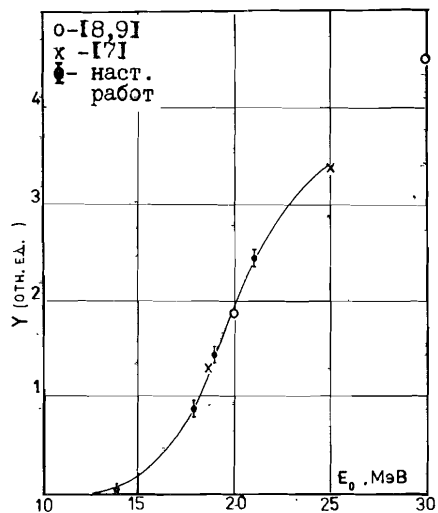
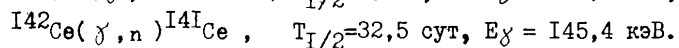
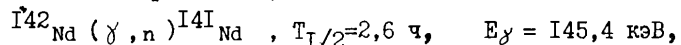


Рис. 1. Выход фотоядерной реакции $^{35}\text{Cl}(\gamma, n)^{34m}\text{Cl}$ в зависимости от энергии ускоренных электронов тормозного излучения.

18,72 МэВ, и сохраняется достаточно высокий выход изотопа ^{34m}Cl .

Интерферирующими ядерными реакциями при определении хлора по гамма-линии с энергией 145,7 кэВ являются



Содержание неодима и церия в бурых углях не превышает в среднем $10^{-4}\%$, и поэтому их вклад при анализе содержаний хлора, равных 10^{-3} – $10^{-2}\%$, будет незначительным. При содержании хлора порядка $10^{-4}\%$ необходимо учитывать количественный вклад в результаты анализа интерферирующих ядерных реакций и прежде всего $^{142}\text{Nd}(\gamma, n)^{141}\text{Nd}$.

Для этого достаточно определить содержание неодима по гамма-линиям K_α , K_β от Pr (35,9; 40,7). В анализируемых пробах углей кислород, азот и другие легкие элементы мешают определению хлора, что приводит к необходимости 15-мин охлаждения образцов перед измерением. Это снизило порог определения хлора в углях. Предел обнаружения рассчитывали по критерию $3\sqrt{I_\Phi}$, где I_Φ – площадь фона под аналитическим фотопиком.

торов необходимо использовать несколько спектрометров, имеющих связь с микроЭВМ. Это ускорит и упростит проведение массовых анализов.

С помощью микротрона можно проводить анализ хлора в пробах поискового характера с вариацией от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Для анализа содержания хлора в энергетических углях, когда достаточен порог определения $1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-2}\%$, можно использовать активацию образцов углей нейтронами от изотопных источников (например, ^{252}Cf) с измерением наведенной активности $\text{Ge}(\text{Li})$ -детектором.

Выводы

1. Разработаны методики инструментального активационного определения хлора в углях с применением гамма-квантов, фотонейтронов микротрона и нейтронов ^{252}Cf источника.

2. Предел обнаружения хлора в углях при гамма-активационном анализе равен $5 \cdot 10^{-4}\%$, на нейтронном источнике ^{252}Cf ($5 \cdot 10^7$ н.с. $^{-1}$) - $0,2\%$.

Авторы выражают благодарность Г.Н. Флерову за постановку задачи и ценные указания, В.Р. Клеру, М.Я. Шпирту, а также И.Зваре и Ю.П. Гангрскому за обсуждение результатов.

Литература

1. Клер В.Р. Изучение сопутствующих полезных ископаемых при разведке угольных месторождений. "Недра", М., 1979, с.226.
2. Шпирт М.Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. "Недра", М., 1986, с.III.
3. Белов А.Г. и др. ОИЯИ, 18-80-84I, Дубна, 1980.
4. Филиппов Е.М. Курс ядерной геофизики. НГУ, Новосибирск, 1972, с.162.
5. Сиражет Х. Труды института физики и техники АН МНР, 17, 1978, с.27.
6. Белов А.Г. и др. ОИЯИ, P9-82-30I, Дубна, 1982.
7. Galatanu V., Grecescu M. Rev. Roum. Phys., I, 24, 1979, p. 9.
8. Oka Y. et al. Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1967, p.575.
9. Kato T. Oka Y. Talanta, 19, 1972, p.515.
10. Kuriyama K. J. Phys. Soc. Japan, II, 17, 1962, p.168I.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 августа 1987 года.

Содном Н. и др.

18-87-649

Инструментальный активационный метод анализа хлора в углях

Описаны методики инструментального активационного определения хлора в углях с применением гамма-квантов, фотонейтронов микротрона и нейтронов ^{252}Cf источника. Определены выходы реакции $^{35}\text{Cl}(\gamma, n)^{34m}\text{Cl}$ при энергиях ускоренных электронов $14 \div 21$ МэВ. Предел обнаружения хлора в углях при гамма-активационном анализе достигает $5 \cdot 10^{-4}\%$, на нейтронном источнике ^{252}Cf ($5 \cdot 10^7$ н.с. $^{-1}$) - $0,2\%$.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод авторов

Sodnom N. et al.

18-87-649

Instrumental Activation Method for Determining the Chlorine Content of Coal

An instrumental activation method for determining the chlorine content of coal using bremsstrahlung and photo-neutrons from a microtron and a ^{252}Cf source is described. Yields from the $^{35}\text{Cl}(\gamma, n)^{34m}\text{Cl}$ reaction have been determined in the range of electron energies of 14-21 MeV. The limit of detection for chlorine in coal has been found to be $5 \cdot 10^{-4}\%$ in gamma activation analysis and 0.2% in the case of ^{252}Cf source with a neutron flux of $5 \cdot 10^7$ ns $^{-1}$.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987