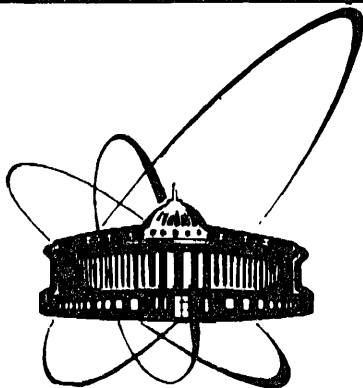


87-694



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

18-87-694

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА УГЛЕЙ
МЕТОДАМИ ИНАА, ИГАА И РФА

Направлено в журнал "Химия твердого топлива"

1987

Многоэлементный анализ углей и углистых пород представляет определенную трудность при применении традиционных химических и оптических методов анализа^{1/1}. Решение этой проблемы возможно путем комплексного использования инструментальных нейтронно- и гамма-активационных методов анализа (ИНАА, ИГАА) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

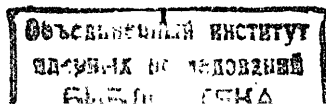
В зависимости от требуемого предела определения содержания элементов применяются следующие источники излучений для активации: 1) ядерные реакторы (стационарные и импульсные) с потоком нейтронов $1 \cdot 10^{13}$ н.см⁻²с⁻¹ /2/; 2) линейные и циклические (микротрон) ускорители электронов, которые дают тормозные гамма-кванты с потоком $1 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{14}$ кВ.см⁻²с⁻¹, а также фотонейтроны с потоком $1 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^9$ н.см⁻²с⁻¹; 3) радиоизотопные источники нейтронов (²⁵²Cf, ²⁴¹Am и др.) с выходом нейтронов $1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^{10}$ н.с⁻¹, а также радиоизотопные рентгеновские и гамма-источники (¹⁰⁹La, ²⁴¹Am, ⁵⁷Co и др.) для возбуждения рентгеновского излучения.

Чувствительность определения элементов не ниже $1 \cdot 10^{-3}$ г/т можно достигнуть активацией на ядерных реакторах, которые не всегда доступны для широкого использования. Более простым и доступным для активационного анализа является микротрон, обеспечивающий чувствительность определения элементов до 10^{-10} г/т. Радиоизотопные источники нейтронов и гамма-квантов наиболее доступны и просты. Но они не всегда обеспечивают требуемую чувствительность при проведении многоэлементного анализа.

В настоящей работе проводится сравнение результатов анализа бурых углей, выполненных инструментальными нейтронным и гамма-активационными методами и рентгенофлуоресцентным анализом. Для этого были выбраны образцы бурых углей из нескольких месторождений МНР и СССР.

Инструментальный нейтронный активационный анализ

ИНАА использовали для определения некоторых благородных металлов в углях. В случае золота образцы в виде порошка массой 5-7 г упаковывали в полиэтиленовые контейнеры \varnothing 26 мм и объемом 5 см³. Облучение проводили в биофизическом канале ИБР-2 ЛНФ ОИИИ^{1/3} в 300 см от активной зоны при потоке тепловых нейтронов $(60 \pm 5) \cdot 10^6$ н.см⁻²с⁻¹ и резонансных $(40 \pm 5) \cdot 10^7$ н.см⁻²с⁻¹ в течение 45 часов. Одновременно облучали 7 образцов с эталоном. Изменение плотности потока нейтронов в за-



висимости от места расположения образцов в канале контролировали по активности молибденовых фольг массой 50 мг каждая.

Для анализа на содержание золота в микротроне, образцы угля с массой 25–35 г упаковывались в полиэтиленовые контейнеры 70 мм и высотой 15 мм. Одновременно 70 штук (т.е. 2,1 кг) образцов углей, размещенных между двумя кадмиевыми листами размером 50x50x0,1 см, закладывали в два ближних канала уран–бериллиевого конвертора в графитовой призме и облучали в течение 8 часов. Плотность потока эпитеpmальных нейтронов в центральной части канала равнялась $2,7 \cdot 10^7$ н.см⁻²с⁻¹ при токе 10–13 мкА ускоренных с энергией 22 МэВ электронов микротрона ЛЯР ОИИ.

Определение иридия в углях проводили путем активации образцов в вертикальном канале реактора "Аргус"^{4/} в течение 30 часов. Образцы углей с массой 15–20 г упаковывали в кассеты, которые помещали в алюминиевые контейнеры с кадмиевым экраном толщиной 0,2 мм. Распределение нейтронного потока оценивали по гамма-активности изотопов ⁵¹Cr ($T_{1/2}=27,8$ сут, $E_{\gamma}=320$ кэВ) и ⁵⁸Co ($T_{1/2}=71,3$ сут, $E_{\gamma}=811$ кэВ) из нихромовой проволоки марки Х20Н80 \varnothing 100 мкм, облученной вместе с образцами. Расчетная плотность потока эпитеpmальных нейтронов по ⁵¹Cr равнялась $1 \cdot 10^{10}$ н.см⁻²с⁻¹ и по ⁵⁸Co – $5,6 \cdot 10^9$ н.см⁻²с⁻¹.

Инструментальный гамма-активационный анализ (ИГАА)

Для многоэлементного ИГАА углей использовали тормозное излучение микротрона МТ-22 ЛЯР с энергией ускоренных электронов 22 МэВ и средним током 20 мкА^{5/}. Пробы для анализа измельчали и массой 3–4 г помещали в полиэтиленовые цилиндрические кассеты \varnothing 35 мм и высотой 5 мм, одну из сторон которых закрывали лавсановой пленкой толщиной 6–10 мкм. Упаковка для одного облучения в виде цилиндра состояла из 10 кассет с пробами и одного стандартного образца. В качестве стандартов использовали эталонные образцы почв СССР: СП-1 (№ 901–76 ГОСТ), СП-2 (№ 902–76 ГОСТ) и МАГАТЭ Soil-5, Soil-7.

Распределение потока гамма-квантов по оси цилиндрической упаковки определяли с помощью мониторов, изготовленных из позолоченной вольфрамовой проволоки в виде сетки, запаянной в полиэтиленовую пленку.

Образцы со стандартами и мониторами облучали 4 часа, при этом энергию ускоренных электронов поддерживали на уровне 18 МэВ с целью уменьшения фона от позитронного распада изотопа углерода, образующегося в реакции $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ с порогом энергии 18,72 МэВ.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

Для возбуждения рентгеновского излучения анализируемых элементов использовали стандартные радиоизотопные источники ¹⁰⁹Cd с энергией 22,2 кэВ, ²⁴¹Am – 59,6 кэВ. Образцы массой 1 г помещали в полиэтиленовые кассеты \varnothing 20 мм и высотой 15 мм, дно которых изготовляли из лавсановой пленки толщиной 6–10 мкм. Количественное определение элементов углей проводили по методике^{6,7/}. Основными элементами, входящими в состав угля, являются С, О, Н, N, поэтому в случае многоэлементного рентгенофлуоресцентного анализа углей почти не проявляются такие факторы, как избирательное поглощение и подвозбуждение.

Методика измерения

Гамма-активности образцов, облученных на реакторе и микротроне измеряли с помощью сверхчистого германиевого, тонкого и коаксиального Ge (Li)-детекторов. Энергетическое разрешение составляло для чистого германиевого и тонкого Ge (Li)-детекторов 0,6 кэВ на линии ⁵⁷Co с энергией 122 кэВ и для коаксиального Ge (Li)-детектора 3,5–4 кэВ на линии ⁶⁰Co с энергией 1332 кэВ, соответственно.

Каждый образец измеряли от 5 до 60 минут в зависимости от времени выдержки после облучения. Образцы, облученные на ИБР-2, измеряли после 7-, 15-, 45-дневной выдержки, а для определения содержания золота в микротроне оптимальное время выдержки равнялось 3–4 сут. Время измерения при этом было 10–15 мин.

Для определения содержания иридия образцы, облученные на реакторе "Аргус", измеряли после 30- и 70-суточной выдержки.

В ИГАА образцы охлаждали 1 час, 1, 7, 20 суток.

Сбор и обработку спектрометрической информации производили с помощью анализаторов LP-4900 фирмы NOKIA и ТИТАН, созданного на основе микро-ЭВМ МИКАМ-2^{8/}.

Информацию РФА обрабатывали с помощью анализатора LP-4840 фирмы NOKIA. Рентгенофлуоресцентные спектры измеряли на спектрометре с Si(Li)-детектором площадью 30 мм² и разрешением на линии Fe K α (6,4 кэВ) –190 эВ. Время измерения образцов составляло 5–10 мин.

Содержание элементов в образцах определяли относительным методом путем сравнения интенсивностей фотопиков в пробах и эталоне.

Кроме того, при анализе некоторых элементов использовали метод внутреннего стандарта. С этой целью в образец вносили аликвоту стандартного раствора, содержащего определенный элемент.

Результаты и обсуждение

На основании проведенных исследований установлены некоторые оптимальные условия проведения активационного и рентгенофлуоресцентного анализов, определено содержание ряда элементов в углях. Результаты даны в таблице I, 2 и на рис. 1, 2, 3, 4, 5, 6. Видно, что, применяя нейтроны, гамма-кванты тормозного излучения микротрона, радиоизотопные источники, можно определять около 40 элементов в углях. Из таблицы I следует, что 15 элементов содержатся в угле в количестве, превышающем предел их определения с помощью РФА. Пределы определения ряда элементов в углях показаны на рис. 6.

Ряд элементов, таких как свинец, иттрий, цирконий, активируются лучше при ИГАА, чем при ИНАА. Если их содержание в углях меньше, чем предел их определения с помощью РФА, то следует использовать ИГАА.

ИНАА имеет преимущество по сравнению с другими методами анализа при определении в углях благородных элементов, таких как серебро, золото, иридий, осмий и др.

Необходимо отметить, что наблюдается удовлетворительное согласие наших результатов по содержанию элементов в исследованных образцах и стандарте, полученных при использовании ИНАА, ИГАА, РФА (см. табл. I).

При выборе того или иного метода анализа с помощью активации необходимо учитывать interfering ядерные реакции, затрудняющие определение некоторых элементов ввиду наложения фотопиков различных изотопов, у которых энергии гамма-линий близки.

Например, $^{57}\text{Fe}(\gamma, p)^{56}\text{Mn}$, $T_{1/2}=2,58 \text{ ч}$, $E_{\gamma}=846,6 \text{ кэВ}$,
 $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$:

$^{50}\text{Cr}(\gamma, n)^{49}\text{Cr}$	$T_{1/2}=41,9 \text{ м}$	$E_{\gamma}=90,6 \text{ кэВ}$
$^{122}\text{Te}(\gamma, p+n)^{120}\text{Te}$	$T_{1/2}=5,76 \text{ сут}$	$E_{\gamma}=91,1 \text{ кэВ}$
$^{148}\text{Nd}(\gamma, n)^{147}\text{Nd}$	$T_{1/2}=11 \text{ сут}$	$E_{\gamma}=91,1 \text{ кэВ}$
$^{153}\text{Eu}(\gamma, n)^{152}\text{Eu}$	$T_{1/2}=96 \text{ мин}$	$E_{\gamma}=89,8 \text{ кэВ}$
$^{165}\text{Ho}(\gamma, n)^{164}\text{Ho}$	$T_{1/2}=29 \text{ мин}$	$E_{\gamma}=91,5 \text{ кэВ}$

Устранить вклад от фотоядерных реакций можно уменьшением энергии гамма-квантов до 18 МэВ. При этом происходит и минимальная активация углерода, основной матрицы углей, что приводит к уменьшению фона при измерении облученных образцов. Влияния interfering изотопа можно избежать, выбирая оптимальное время облучения и время выдержки образцов.

Из представленных результатов видно, что почти все элементы, имеющие промышленное или экономическое значение, а также загрязняющие окружающую среду при сжигании углей, могут быть определены с хорошей избирательностью комбинацией представленных здесь методов.

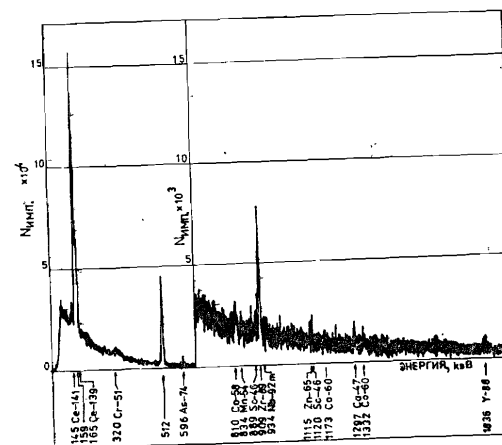


Рис. 1. Гамма-спектр бурого угля, облученного тормозным излучением микротрона. Время облучения - 4 часа, время выдержки - 3 суток, время измерения - 1 час.

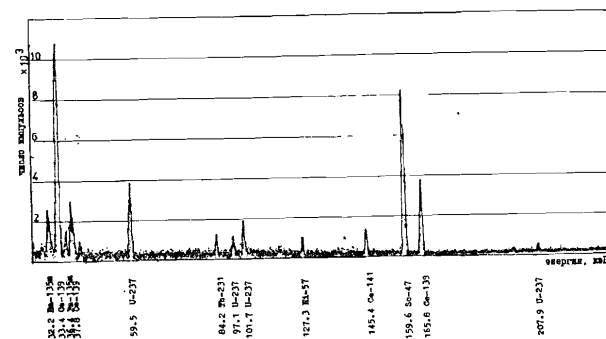


Рис. 2. Гамма-спектр бурого угля, облученного тормозным излучением микротрона. Время облучения - 4 часа, время выдержки - 3 суток, время измерения - 1 час, детектор - чистый германий.

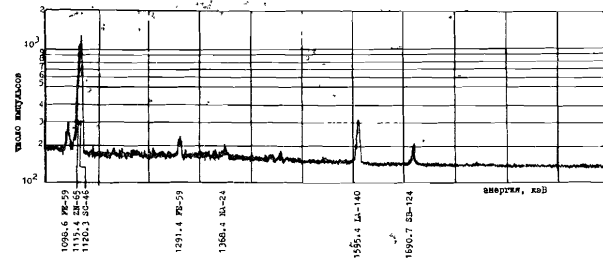
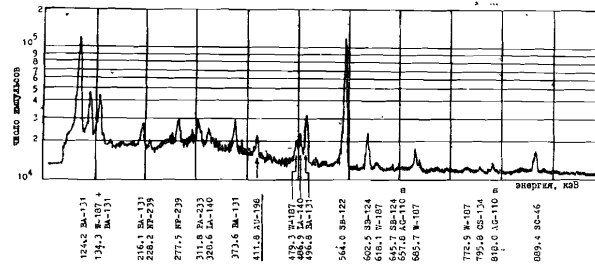


Рис.3. Гамма-спектр бурого угля, облученного в био-физическом канале ИБР-2. Время облучения - 45 ч, время выдержки - 7 суток, время измерения - 0,5 ч.

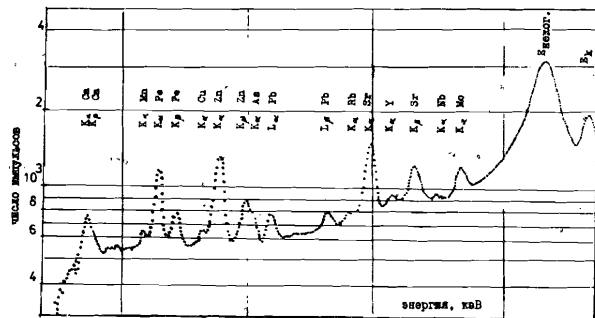


Рис.4. Рентгенофлуоресцентный спектр бурого угля. Кольцевой источник ^{109}Cd , активность - $7,4 \cdot 10^8$ Бк. Время измерения - 1000 с.

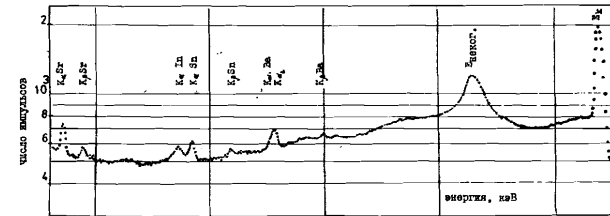


Рис.5. Рентгенофлуоресцентный спектр бурого угля. Кольцевой источник ^{241}Am , активность - $7,4 \cdot 10^8$ Бк. Время измерения - 1000 с.

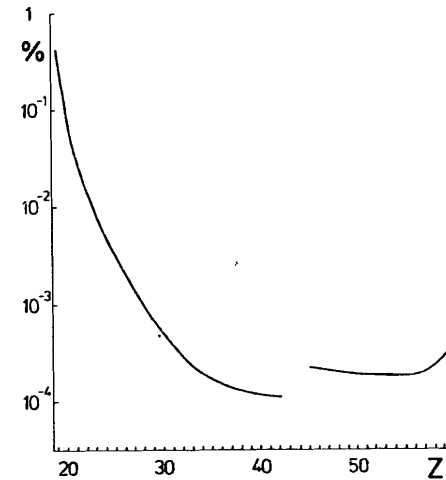


Рис.6. Пределы определения элементов в бурых углях рентгенофлуоресцентным анализом.

Чувствительность методов анализа, определяемую 95% вероятностью, рассчитывали по критерию $3\sqrt{I_f}$, где I_f - площадь фона в области аналитического фотопика. Точность определения содержания элементов на уровне L_D (L_D - порог определения) равнялась 10%. Для проверки воспроизводимости результатов образцы анализировали несколько раз. При этом согласие между результатами было на уровне 10-12%. Соответствие между результатами анализов, полученных при использовании ИНАА, ИГАА и РФА, указывает на то, что они могут не только дополнять, но и

Таблица I
Результаты анализа углей (содержание г/т)

Элемент	Стандарт ЛП-3		Бурый уголь					
	а	б	ИГАА	Монголии ИНАА	РФА	ИГАА	СССР ИНАА	РФА
Натрий %	0,86	0,90	0,28	-	-	0,1	-	-
Магний %	1,17	1,20	0,03	-	-	0,15	-	-
Титан %	0,44	0,45	0,16	-	-	0,05	-	-
Марганец %	0,71	0,68	0,02	-	0,13	0,02	-	0,05
Железо %	3,44	3,63	0,72	0,75	0,70	0,45	0,64	0,55
Кальций %	2,04	1,98	0,32	-	-	1,40	-	-
Хлор	2	-	23	-	-	10	-	-
Скандий	14	16	13	11	-	1	1	-
Хром	160	156	19	22	17	3	5	4
Кобальт	-	-	6	7	-	1	-	-
Никель	56	65	21	-	-	13	-	-
Цинк	-	-	90	70	80	1380	1340	1400
Германий	-	-	10	-	-	40	-	-
Мышьяк	-	4	15	13	14	66	59	58
Рубидий	85	87	40	-	30	6	-	8
Стронций	160	158	1865	-	1800	365	-	400
Иттрий	28	25	17	-	20	30	-	25
Цирконий	300	312	49	-	40	75	-	100
Ниобий	(18)	13	4	-	3	4	-	3
Молибден	-	-	16	-	12	123	-	120
Серебро	-	-	2	4,5	3	17	10	19
Сурьма	-	-	2	4	-	5	15	-
Цезий	(2,3)	3	2	-	-	5	-	-
Барий	470	510	640	680	650	1040	1099	1170
Лантан	-	-	-	45	-	-	14	-
Церий	(65)	70	70	65	78	24	20	21
Неодим	(30)	25	10	-	-	5	-	-
Самарий	(10)	6	6	-	-	2	-	-
Эрбий	-	3	2	-	-	2	-	-
Тантал	(1)	1	4	-	-	2	-	-
Вольфрам	-	-	5	-	-	15	-	-
Рений	-	-	1	-	-	1	-	-
Иридий	-	-	1	0,006	-	1	0,001	-
Золото	-	-	-	0,09	-	-	0,045	-
Таллий	-	-	-	-	-	-	-	-
Свинец	16	14	10	-	13	10	-	140
Торий	(9)	9	15	12	-	4	4	-
Уран	(2)	2	4	5	-	3	3	-

а) аттестованное значение
б) получено в данной работе

заменять друг друга при определении элементов, содержащихся на уровне 10^{-3} - $10^{-4}\%$. Экспрессность рассматриваемых методов анализа особенно важна при контроле содержания в технологических образцах переработки углей элементов, имеющих важное экономическое значение, таких как благородные металлы, а также загрязняющие окружающую среду элементы: ртуть, свинец, мышьяк, сурьма и др.

Таблица 2
Сравнительные результаты ИГАА и ИНАА угля

Номер угля	Образцы	Содержание элементов, г/т														Au	
		Fe	Cr	Sc	Co	Zn	Sb	Ba	La	Th	U	IBP-2	MT-22				
1	1	0,86	35	1,8	30	< 10	0,6	110	-	1,3	1,0	-	-	-	-	-	-
1	2	0,90	38	2,0	27	3	0,5	114	7	1,1	0,8	< 4.10 ⁻³	< 4.10 ⁻²	-	-	-	-
2	1	0,80	127	9	37	< 10	1,0	150	-	2,0	1,2	-	-	-	-	-	-
2	2	0,76	123	10	40	5	1,2	144	12	2,2	1,3	(1±0,5).10 ⁻²	< 5.10 ⁻²	-	-	-	-
3	1	0,18	15	3	20	< 10	0,3	86	-	2,6	1,0	-	-	-	-	-	-
3	2	0,20	12	2,6	18	< 1	0,4	91	7	2,8	0,8	(1±0,5).10 ⁻²	< 5.10 ⁻²	-	-	-	-
4	1	1,2	353	33	76	400	9	170	-	1,5	2,7	-	-	-	-	-	-
4	2	1,1	360	29	82	414	8,6	165	19	1,7	2,9	(4±1).10 ⁻²	< 9.10 ⁻²	-	-	-	-
5	1	2,6	16	8	10	< 10	2	170	-	4,6	2,8	-	-	-	-	-	-
5	2	2,4	12	7,5	3	6	1,8	260	15	5,2	3,0	1.10 ⁻³	< 2.10 ⁻²	-	-	-	-
6	1	0,56	10	3,8	20	< 10	0,4	180	-	2,0	1,8	-	-	-	-	-	-
6	2	0,60	5	4	16	1	0,5	199	9	2,1	2,0	(1±0,5).10 ⁻²	< 5.10 ⁻²	-	-	-	-
7	1	0,20	16	3	< 10	< 10	0,4	107	-	1,2	0,7	-	-	-	-	-	-
7	2	0,18	12	2,7	1	2	0,4	105	5	1,4	1,0	< 5.10 ⁻³	< 1.10 ⁻²	-	-	-	-
8	1	0,64	18	7	< 10	< 10	1,2	115	-	4,2	2,7	-	-	-	-	-	-
8	2	0,60	14	6	3	1	0,9	125	11	3,9	3,0	(2±0,5).10 ⁻²	< 5.10 ⁻²	-	-	-	-
9	1	0,70	10	2	< 10	1146	7,6	970	-	3,7	5,0	-	-	-	-	-	-
9	2	0,68	5	2,1	1	1138	8,0	1030	14	4,0	4,6	(4,5±0,5).10 ⁻²	< 6.10 ⁻²	-	-	-	-
10	1	0,75	18	11	5	129	1,8	680	-	10	3,0	-	-	-	-	-	-
10	2	0,66	16	12	6	140	2,0	700	10	12	2,7	(9±4).10 ⁻²	< 6.10 ⁻²	-	-	-	-

Выводы

1. Разработаны методики определения с помощью ИГАА, ИНАА и РФА более 40 элементов в углях и углистых породах.

2. Приведены результаты анализов бурых углей по описанным методикам.

Авторы выражают благодарность академику Г.Н. Флерову за постановку задачи и ценные указания, доктору физ.-мат. наук Ю.П.Гангрскому за обсуждение результатов.

Литература

1. Клер В.Р. Изучение сопутствующих полезных ископаемых при разведке угольных месторождений. М.: Недра, 1979, с.217.
2. Pringle T.G. et. al. J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 90/2, 1985, p.363 .
3. Назаров В.И. и др. Краткие сообщения ОИЯИ, 6-85, с.42-45.
4. Беневоленский А.М. и др. в сб.: IV совещание по использованию новых ядерно-физических методов при решении научно-технических и народнохозяйственных задач, ОИЯИ, Р18-82-117, Дубна, 1982, с.22.
5. Белов А.Г. и др. ОИЯИ, Р9-82-301, Дубна, 1982.
6. Гэрбин Ш., Содном Н. Сообщение Монг.госуниверситета № I(54), 1978, с.1-22.
7. Журавлева Е.И. ОИЯИ, I4-80-358, 1980.
8. Жучко В.Е., Глейбман Э.М. Физика тяжелых ионов-85, сборник аннотаций ОИЯИ, Р7-86-322, Дубна, 1986, с.69.

Рукопись поступила в издательский отдел
2 октября 1987 года.

Содном Н. и др.

18-87-694

Определение элементного состава углей
методами ИНАА, ИГАА и РФА

Описаны методики элементного анализа углей по ИНАА, ИГАА и РФА и дается сравнение результатов. Показано, что использование микротрона для ИГАА углей позволяет определить более 40 элементов, представляющих интерес для промышленности и экологии, с пределом обнаружения $10^{-3}+10^{-5}\%$.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

Sodnom N. et al.

18-87-694

Determination of Coal Contents by INAA,
IGAA and XRF Methods

Methods of the elemental analysis (instrumental neutron activation analysis-INAA, instrumental gamma-activation analysis-IGAA and x-ray fluorescence analysis - XRF) of coals is described, and the comparative results are presented. It is shown that the use of microtron permits to determine more than 40 elements which are of interest for industry and ecology with $10^{-3}+10^{-5}\%$ detection limit.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987