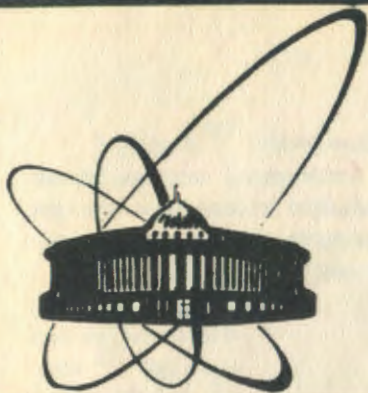


89-33



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

18-89-33

Н.Содном, Ш.Гэрбиш, А.Г.Белов, О.Д.Маслов,
К.А.Гаврилов, Е.Л.Журавлева, И.Кежек

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА В УГЛЯХ

Направлено в журнал "Isotopenpraxis"

1989

В работе /1/ отмечалась перспективность применения ядерно-физических методов элементного анализа (ЯЭМА) углей. В настоящей работе изучены возможности определения содержания серебра в углях с применением этих методов анализа.

Наиболее распространенным методом определения серебра в ЯЭМА является нейтронно-активационный анализ (НАА), основанный на измерении интенсивности гамма-излучения с энергией 657,8 кэВ от радиоизотопа ^{110m}Ag ($T_{1/2} = 253$ сут), образующегося при облучении нейтронами серебра по реакции $^{109}\text{Ag} (n, \gamma) ^{110m}\text{Ag}$.

При активации серебра для достижения высокой чувствительности ($I = 0,1$ г/т) требуется источник с интенсивным потоком нейтронов, например такой, как реактор. При нейтронном потоке $5 \cdot 10^{13}$ нейтрон \cdot $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (облучение без кадмиевого экрана) получен предел обнаружения серебра, равный $0,03$ г/т $^{2/}$, а при потоке 10^{13} нейтрон \cdot $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} = 0,5 - 8$ г/т $^{3/}$.

Облучение образцов массой 50 г резонансными нейтронами, получаемыми в графитовом замедлителе микротрона, в течение 10 ч после 10 ч выдержки обеспечивает за 30-минутное измерение определение серебра по изотопу ^{110m}Ag с пределом обнаружения в реальных пробах 40 - 50 г/т $^{4/}$.

При использовании реакции $^{109}\text{Ag} (n, \gamma) ^{110}\text{Ag}$ ($T_{1/2} = 24,5$ с, $E_{\gamma} = 658$ кэВ) предел обнаружения составил 20 г/т (облучение - 1 мин, выдержка - 20 с, измерение - 1 мин). Такой же предел обнаружения получили и при использовании реакции $^{107}\text{Ag} (n, \gamma) ^{108}\text{Ag}$ ($T_{1/2} = 2,42$ мин, $E_{\gamma} = 632$ кэВ).

Использование тормозного излучения микротрона для анализа серебра по реакциям $^{107}\text{Ag} (\gamma, n) ^{106m}\text{Ag}$, ($T_{1/2} = 8,4$ сут) и $^{109}\text{Ag} (\gamma, n) ^{108}\text{Ag}$ ($T_{1/2} = 2,4$ мин) обеспечивает предел обнаружения больше 10 г/т. При регистрации рентгеновского излучения палладия, образующегося в результате радиоактивного распада ^{106}Ag , получаемого по реакции $^{107}\text{Ag} (\gamma, n) ^{106}\text{Ag}$ ($T_{1/2} = 24,1$ мин), предел обнаружения серебра равен 2 г/т $^{4/}$. При этом навеску образца массой 5 г облучали 40 мин, охлаждали 3 мин и измеряли 15 мин.

Предел обнаружения серебра при рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) в зависимости от Z эф. = 11 - 22 плавно изменяется в диапазоне $I \div 4$ г/т $^{5/}$. Вышеперечисленные результаты были получены при анализе геологических объектов.

Уголь отличается по составу от исследованных геологических объектов, основным его компонентом является углерод и $Z_{\text{эф}}$ угля равен 6 - 9. Серебро присутствует во многих углях, но содержание его в золах углей ниже предела обнаружения ($I = 0,3$ г/т) полуколичественного спектрального анализа, который является основным поисковым методом для выявления и приближенной оценки содержания большинства "малых" элементов в горючих ископаемых^{16/}.

ЯММА обладают высокой чувствительностью и надежностью. Поэтому мы изучали возможности определения серебра в углях и золах углей с применением активации нейтронами, тормозным излучением микротрона и рентгенофлуоресцентным методом.

Инструментальный нейтронный активационный анализ

Определение содержания серебра в углях проводили по реакции $^{109}\text{Ag} (n, \gamma) ^{110\text{m}}\text{Ag}$ путем активации образцов в вертикальном канале реактора "Аргус"^{7/}. Образцы углей массой 20 г упаковывали в полиэтиленовые кассеты, которые помещали в алюминиевые контейнеры с кадмиевым экраном толщиной 0,2 мм. Распределение нейтронного потока оценивали по гамма-излучению изотопов ^{51}Cr ($T_{1/2} = 27,8$ сут, $E_{\gamma} = 320$ кэВ) и ^{58}Co ($T_{1/2} = 71,3$ сут, $E_{\gamma} = 811$ кэВ). Плотность потока тепловых нейтронов, рассчитанная по ^{51}Cr , равнялась 10^{10} нейтрон·см⁻²·с⁻¹ и эпитермальных - по ^{58}Co - $5,6 \cdot 10^9$ нейтрон·см⁻²·с⁻¹.

Инструментальный гамма-активационный анализ

Анализ серебра проводили с помощью тормозного излучения микротрона МТ-25 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ по реакции $^{107}\text{Ag} (\gamma, n) ^{106}\text{Ag}$. Измельченные образцы углей массой 2 г помещали в полиэтиленовые кассеты диаметром 35 мм и высотой 5 мм.

Крышкой кассеты служила лавсановая пленка толщиной 10 мкм. Эталоны изготовляли путем внесения аликвоты раствора азотнокислого серебра в определенную навеску угля. В качестве материалов сравнения применяли стандартные образцы ГСО 2888-84, ГСО 2889-84 (СССР) и УСЗ 4-85 (МНР).

Распределение потока гамма-квантов по оси цилиндрической упаковки, состоящей из 10 кассет с пробами и одного стандартного образца, определяли с помощью мониторов, изготовленных из позолоченной вольфрамовой проволоки в виде сетки. Облучение проводили в течение 48 минут при среднем токе микротрона 15 мкА.

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.

Гамма - спектры образцов, облученных на микротроне и реакторе, измеряли с помощью сверхчистого германиевого (HPGe), тонкого и коаксиального Ge(Li) -детекторов. Энергетическое разрешение составляло для чистого германиевого и тонкого Ge(Li) -детекторов 0,6кэВ на линии ^{57}Co с энергией 122 кэВ и для коаксиального Ge(Li)-детектора 3,5 - 4 кэВ на линии ^{60}Co с энергией 1332 кэВ соответственно. После гамма-активации образцы углей выдерживали от 15 до 35 мин, время их измерения равнялось 15 мин.

Накопление и обработку спектрометрической информации производили с помощью измерительной системы, состоящей из анализатора LP-4900 фирмы NOKIA и персонального компьютера ПРАВЕЦ-16 по программе SPN /8/.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Для возбуждения рентгеновского излучения серебра использовали излучение радиоизотопного источника ^{241}Am с энергией 59,6 кэВ ($T_{1/2} = 458$ лет) и кольцевой двухступенчатый источник La + ^{241}Am . В одной серии опытов применяли 3 источника с активностью $7,4 \cdot 10^9$ Бк каждый, в другой - кольцевой двухступенчатый источник с активностью $1,85 \cdot 10^{10}$ Бк. В случае применения двухступенчатого источника La + ^{241}Am для определения серебра улучшаются условия возбуждения и увеличивается отношение сигнала к шуму по сравнению с непосредственным возбуждением рентгеновского излучения $K\alpha$ (22,2 кэВ) Ag.

Рентгенофлуоресцентные спектры измеряли на спектрометре с Si(Li)- детектором площадью 30 мм^2 и разрешением на линии Fe $K\alpha$ (6,4 кэВ) 180 - 230 эВ. Время измерения образцов составляло 5 - 15 мин. Накопление и обработку информации РФА производили с помощью многоканального анализатора LP-4840 фирмы NOKIA и персонального компьютера ПРАВЕЦ-16.

Образцы массой 2 г помещали в полиэтиленовые кассеты диаметром 20 мм и высотой 15 мм, с дном из лавсана толщиной 5 мкм.

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

Подготовка образцов для анализа

Образцы углей для анализа измельчали до 200 меш на шаровой мельнице. Озоление углей производили в муфеле при скорости подъема температуры, равной $4^\circ\text{C}/\text{мин}$, до 550°C и с последующей выдержкой в течение 2 ч при 550°C .

Опыты по изучению поведения изотопа ^{110m}Ag при сжигании углей в этих условиях показали, что потеря серебра за счет улетучивания не происходит и оно концентрируется в золе.

Результаты и обсуждение

300 образцов углей из различных месторождений облучали нейтронами в реакторе "Аргус" в течение 30 ч и после двухмесячной выдержки измеряли каждый образец 15 мин. При этом получали предел обнаружения серебра по изотопу ^{110m}Ag , равный 5 г/т.

В процессе 48 мин облучения образцов углей тормозным излучением микротрона предел обнаружения серебра по изотопу ^{106}Ag в зависимости от времени выдержки и измерения изменялся от 1 до 6 г/т. Результаты этих измерений сведены в таблицу 1.

Таблица 1
Временной режим охлаждения и измерения образцов углей ИГАА

Время, мин выдержки	измерения	Предел обнаружения, г/т
15	5	2,7
25	5	6
35	10	5

При озолении масса исходного угля уменьшается в 3 - 10 раз. Такой разброс значений определяется изменением содержания минеральных компонентов в различных типах углей. При анализе золы предел обнаружения серебра в пересчете на исходный образец угля уменьшается пропорционально уменьшению веса сжигаемого образца. Например, при использовании для анализа навески золы массой 2 г, полученной от озоления 20 г угля, предел обнаружения серебра равен 0,3 г/т угля.

При рентгенофлуоресцентном анализе предел обнаружения серебра как для геологических объектов^{/5/}, так и для углей равен 4 г/т. Для угля с 10-кратным уменьшением массы при озолении эта величина уменьшается до 0,4 г/т.

В работе использовали в качестве материалов сравнения образцы углей с известным содержанием серебра. С этой целью в определенную навеску угля вводили аликвоту азотнокислого раствора серебра, смесь тщательно перемешивали в течение 50 часов и высушивали до воздушно-сухого состояния. В таблице 2 представлены результаты определения серебра в углях.

Таблица 2
Результаты определения Ag в углях (метод добавок)

Пробы угля	Содержание Ag, г/т	
	введено	найдено
1	5	4,6 ± 2,0
2	10	11 ± 1,5
3	15	14,6 ± 1,0
4	20	21,0 ± 0,7
5	50	49,3 ± 0,5

В таблице 3 даны результаты анализа золы, на различных типах источников возбуждения.

Таблица 3
Результаты анализа серебра в золе.

Образец, ц/п	Содержание серебра, г/т	
	3 источника ^{241}Am	кольцевой источник $^{137}\text{Cs} + ^{241}\text{Am}$
1	15 ± 1,4	16 ± 1,3
2	36 ± 0,4	36 ± 0,6
3	15 ± 1,6	16 ± 1,5
4	22 ± 0,8	21 ± 0,7

Как видно из таблицы, результаты анализов с применением различных типов источников ^{241}Am близки друг к другу.

Из сравнения пределов обнаружения серебра в углях по реакции (n, γ), (γ, n) и РФА следует, что массовый анализ целесообразно проводить с помощью РФА. По разработанной методике с предварительным озолением было проведено определение серебра в нескольких сотнях образцов углей. Подавляющее число образцов содержало ≤ 0,4 г/т серебра. Предел обнаружения, определяемый 95% вероятностью (по критерию $3 \cdot \sqrt{I_{\text{фон}}}$), составил для образцов 0,4 г/т.

Дальнейшим путем повышения чувствительности рассмотренных методов анализа является применение химических методов извлечения и концентрирования серебра. Положительные результаты были получены при дальнейшей обработке золыных остатков в присутствии, например, карбоната натрия при 1000°C с последующим растворением шлага в воде и концентрированием серебра в виде его нерастворимых галогенидов или растворением в растворе NH_4OH с последующим испарением жидкой фазы до получения сухого остатка. При этом предел обнаружения серебра уменьшается до 0,04 - 0,01 г/т.

Выводы

1. Разработана методика ИГАА и РФА серебра в углях и испытана на большом числе образцов.
2. Использование тормозного излучения микротрона позволяет проводить анализ на содержание серебра в углях с предварительным его осолоением с пределом обнаружения 0,3 г/т и РФА - 0,4 г/т.
3. Указаны перспективы развития метода анализа серебра в углях, позволяющие снизить предел обнаружения до 0,04 - 0,01 г/т.

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

Литература

1. Содном Н. и др.-ОИЯИ, И8-87-694, Дубна, 1987.
2. Ваганов П.А. и др.-Прикладная ядерная спектроскопия, вып. 7, М.: Атомиздат, 1977, с. 234-299.
3. Бурмистров В.Р. и др.-Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по активационному анализу, 10-12 мая 1972, Ташкент: ФАН, 1972, с. 77-78.
4. Во Дак Банг и др.-ОИЯИ, И8-80-407, Дубна, 1980.
5. Рубио Д.-Зав.лаб., 1982, 4, с. 27-29.
6. Клер В.Р.-Изучение сопутствующих полезных ископаемых при разведке угольных месторождений. М.: Недра, 1979, с. 227.
7. Бекеволенский А.М. и др.-В сб.: IУ Совещание по использованию новых ядерно-физических методов при решении научно-технических и народнохозяйственных задач. ОИЯИ, Р18-82-117, Дубна, 1982, с. 22.
8. Zhuchko V.E. et al. 4th Conference on Radioisotope Application and Radiation Processing in Industry, September 19-23, 1988. Leipzig, DDR.

Рукопись поступила в издательский отдел
20 января 1989 года.