

85-777

с 446
723/86



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

P6-85-777

Б.Айхлер, Ким Сон Чун, Х.Эстевес, Д.Руби,
Т.Круз

ХЛОРИРОВАНИЕ
И ТЕРМОСУБЛИМАТОГРАФИЯ ХЛОРИДОВ -
ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА
СОСТАВА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

1985

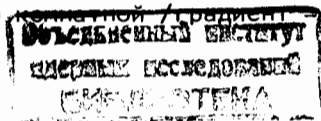
Хлорирование образцов, возгонка и конденсация образовавшихся летучих соединений с последующим использованием инструментальных методов анализа /НАА, ААС и др./ полученных фракций уже применялись для исследования состава горных пород и руд^{1-4/} и при анализе металлов^{5/}.

Преимущество такого подхода заключается в скорости вскрытия материала и высокой эффективности извлечения и концентрирования ряда компонентов, невелика вероятность попадания посторонних примесей в анализируемый образец. Фракционное осаждение удобно проводить в колонках с отрицательным по ходу газа продольным температурным градиентом /термосублиматография^{6/}/. Физико-химические основы разделения хлоридов обсуждаются в работах^{4,6,7/}. Вследствие взаимодействия некоторых хлоридов между собой как в твердом, так и в газообразном состоянии, распределение продуктов хлорирования вдоль колонки зависит не только от их индивидуальных свойств, но и от состава образцов. Известно, что хлориды щелочных и щелочноземельных металлов образуют прочные комплексные соединения с летучими хлоридами переходных металлов в твердой фазе^{7,8/}. С другой стороны, пары Al_2Cl_6 и Fe_2Cl_8 способны образовывать газообразные комплексы различного состава со многими, в том числе и малолетучими хлоридами^{9-17/}. Комплексобразование сильно влияет на улетучивание и осаждение прежде всего микрокомпонентов, и его роль определяется качественным и количественным составом образцов. Поэтому невозможно разработать универсальный способ разделения и определения элементов.

Настоящая работа посвящена изучению возможности разделения элементов, содержащихся в латерите и железомарганцевых конкрециях, путем хлорирования этих материалов и фракционного осаждения образовавшихся продуктов в колонках с температурным градиентом. Ожидалось повышение чувствительности определения ряда элементов при анализе выделенных фракций методом РФА.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорирование и термосублиматографию летучих продуктов проводили в вертикально расположенных кварцевых колонках с внутренним диаметром 3 мм. Анализируемые образцы массой от 20 до 100 мг помещали в начальную часть колонки между тампонами из кварцевой ваты. Вдоль колонки температура менялась от 1350 К /стартовая зона/ до -40 К см^{-1} . В качест-



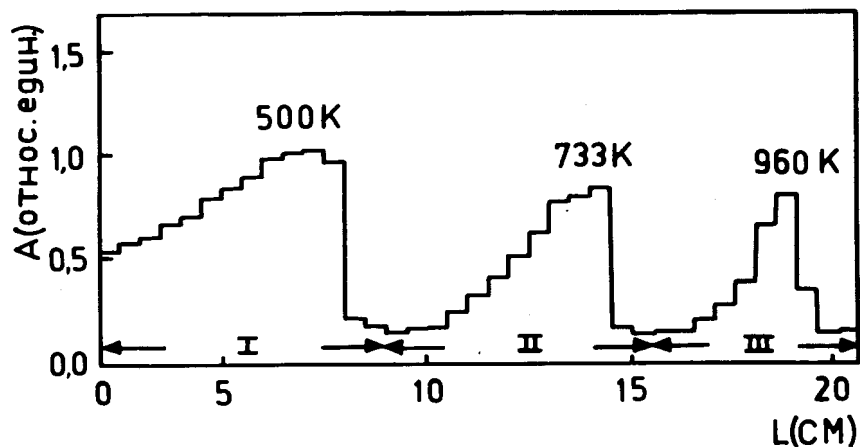


Рис.1. Распределение продуктов хлорирования латерита по колонке с градиентом температуры /A: поглощение света/.

ве хлорирующего газа использовали смесь $N_2, Cl_2, COCl_2, O_2$ и CCl_4 , которую получали путем пиролиза смеси воздуха с парами CCl_4 . Схема установки и условия хлорирования более подробно описаны в работе ⁶. По окончании эксперимента распределение хлоридов в колонке определяли абсорбционно-фотометрическим методом ⁶.

С целью получения проб для анализа методом РФА /с изотопным источником возбуждения/ колонку разделяли на участки /рис.1/. Содержимое каждого участка растворяли в концентрированной соляной кислоте, раствор слегка упаривали, после чего к нему добавляли 200 мг смолы "Вофатит КПС" и несколько капель воды. Отделенную смолу высушивали и помещали в круглую кювету из оргстекла /диаметром 13 мм, высотой 10 мм/, с дном из лавсановой пленки толщиной 10 мкм. Эталоны изготавливали с использованием этой же смолы и такой же методики.

Для анализа РФ-спектров применяли Si(Li)-детектор с разрешением по K_{α} -линии $Mn \approx 240$ эВ и мини-ЭВМ СИД-300 /Куба/в качестве 1024-канального анализатора.

Для возбуждения характеристического рентгеновского излучения элементов применяли источник ^{109}Cd ¹⁸. Время измерения составляло 5-10 мин. Данные сравнивались с результатами определения Ni и Co методом РФА после их предварительного выделения с помощью ионного обмена ¹⁹ или /для Mn и Cr/ - активационного анализа на микротроне.

Определение Mn методом НАА проводили по изотопу ^{56}Mn / $E_{\gamma} = 847$ кэВ, $T_{1/2} = 2,53$ ч/. Облучение тепловыми нейтронами осуществлялось на микротроне МТ-22 ЛЯР ОИЯИ. Время облучения и измерения образцов составляло 40 и 10 мин соответственно. Использовали Ge(Li)-детектор объемом 23 см^3 и 4096-канальный анализатор с программным пакетом АКТАН-60 ²⁰.

Хром в образце латерит 1 также определяли активацией тепловыми нейтронами, получая ^{51}Cr . Время облучения и измерения образцов составляло 10 ч и 15 мин соответственно. Для образца 2 использовали тормозное излучение микротрона /реакция $^{52}Cr / \gamma, n / ^{51}Cr /$. Время облучения и измерения образцов составляло 1 ч и 30 мин. соответственно.

Определение Co проводили также методом активации тепловыми нейтронами микротрона /реакция $^{59}Co / n, \gamma / ^{60m}Co /$. При этом измеряли X-лучи внутренней конверсии $^{60m}Co / E_{K\alpha} = 6,9$ кэВ, $T_{1/2} = 10,5$ мин ²¹/. Время облучения и измерения составляло 20 и 15 мин соответственно.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

2.1. Железистые латериты представляют собой смесь ряда минералов, основными компонентами которых являются лимонит и серпентин. В их состав обычно входят: Fe - до 60%; Co - до 1%; Ni, Cr, Mn - до 3%; Al - до 15%; Si и Mg - до 20%. В работе использовали образцы латеритов с размерами зерен ≤ 200 меш. На рис.1 показано распределение продуктов хлорирования латерита. В табл. 1 приведены теоретические и экспериментальные значения T_A . Теоретические значения рассчитывали по уравнению /1/ ⁶

$$T_A = \frac{\Delta H_s^0}{R \ln \left(\frac{n \cdot R \cdot T_0}{\bar{v}_0 \cdot t_v \cdot p_0} \right) - \Delta S_s^0}, \quad /1/$$

где

$$n = \frac{m_{\text{обр.}} \cdot c}{100 \cdot A},$$

ΔH_s^0 - стандартная энтальпия сублимации; ΔS_s^0 - стандартная энтропия сублимации; R - газовая постоянная; n - число молей хлорида; $m_{\text{обр.}}$ - масса образца; c - концентрация элемента в %; A - атомный вес; $T_0 = 293$ K; $p_0 = 760$ Тор; \bar{v}_0 - объемный расход газа при стандартных условиях / T_0, p_0 /; t_v - продолжительность опыта.

В табл.2 представлены значения концентраций Ni, Co, Cr и Mn в латерите, полученные с использованием термосублиматогрaфии хлоридов и РФА. Для сравнения приведены данные, полученные дру-

Таблица 1

Экспериментально определенные интервалы температур осаждения продуктов хлорирования латерита и железо-марганцевых конкреций и теоретические значения T_A

Образец	Хлорид металла	T_A , расчет. [К]	T_A , эксп. [К]	№ фракции (на рис.1)
Латерит I				
	Fe	478	543	I
	Cr	867	543-803	II
	Co	802	803-1016	L
	Mn	850	803-1016	III
	Ni	892	803-1016	III
Латерит 2				
	Fe	463	463	-
	Cr	843	463-668	-
	Co	777	828-1048	-
	Mn	823	828-1048	-
	Ni	876	828-1048	-

Конкреции

(на рис.3)

Zr	394	325-530	I
Fe	466	325-530	I
Zn	581	325-530	I
Cu	606	530-783	II
Pb	672	530-783	II
Co	650	783-932	L
Ni	860	783-932	L
Mn	975	932-1165	IV

Таблица 2

Сравнение результатов анализа латеритов хлорированием + РФА с данными других аналитических методик

Образец Элемент	Методика	Латерит 1 Содержание	Латерит 2 / % /
Ni	Х. + РФА	1,49 \pm 0,07	0,60 \pm 0,01
	ионный обмен и РФА ^{/18,19/}	1,51 \pm 0,02	0,63 \pm 0,01
Co	Х. + РФА	0,046 \pm 0,015	0,014 \pm 0,010
	ионный обмен и РФА ^{/18,19/}	0,085 \pm 0,005	0,021 \pm 0,001
Mn	Х. + РФА	0,54 \pm 0,04	0,15 \pm 0,03
	НАА	0,58 \pm 0,02	0,16 \pm 0,01
Cr	Х. + РФА	1,38 \pm 0,07	0,35 \pm 0,05
	НАА	1,47 \pm 0,05	0,40 \pm 0,09
Fe	Химический анализ ^{/18,19/}	46,3	9,92

гими методами. Кобальт не концентрируется полностью в ожидаемом температурном интервале, особенно в случае образца 1, содержащего $\approx 46\%$ Fe. Поскольку анализировать Co методом РФА в присутствии макроколичеств Fe невозможно, для его определения во всех фракциях использовали НАА.

Спектры РФА исходного материала и фракции Ni, Co, Mn /рис.2/ иллюстрируют степень повышения чувствительности определения Ni после сублиматографического разделения образца.

Полученные результаты показывают, что в процессе хлорирования Cr, Mn, Ni, Co и Fe с большим выходом переходят в газовую фазу и осаждаются на градиентном участке колонки. При этом хлориды Mn, Ni и Fe осаждаются в зонах, температуры которых совпадают с расчетными, в то время как экспериментально найденная температура осаждения хрома ниже расчетной. Механизм транспорта этого элемента пока не ясен /см.ниже/. Co частично /75 \pm 16%/

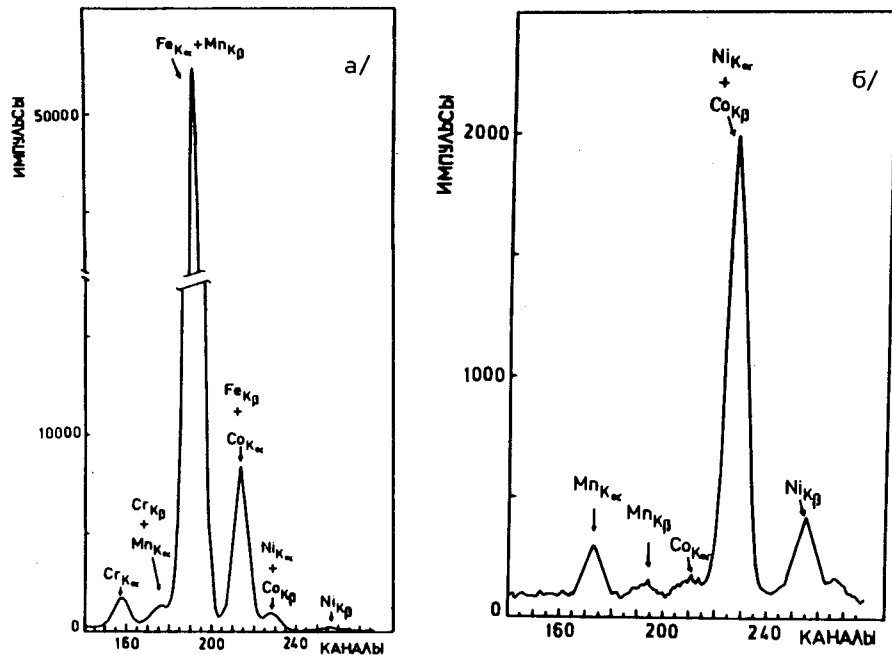


Рис.2. Рентгенофлуоресцентные спектры при переработке латерита: а/ исходный материал, б/ фракция Ni, Co, Mn.

осаждается при температуре, совпадающей с расчетной, а частично /25±12%/ - попадает во фракции железа. Можно предположить, что это происходит вследствие образования летучих комплексов CoCl_2 с Fe_2Cl_6 /10-17/. Что касается Mn и Ni, то очистка этих элементов от Fe вполне достаточна, чтобы методом РФА определять их содержание в латерите с намного более высокой чувствительностью, чем при инструментальном анализе исходных проб.

Во многих опытах в поведении хрома наблюдались нерегулярности. Иногда имело место снижение выхода Cr из исходного образца и частичное его осаждение в зоне осаждения Fe.

2.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

На рис.3 представлено распределение главных летучих фракций после хлорирования конкреций /абсорбционно-фотометрическое измерение/.

В табл.1 рассчитанные по уравнению /1/ температуры осаждения хлоридов сравниваются с найденными экспериментально. Для расче-

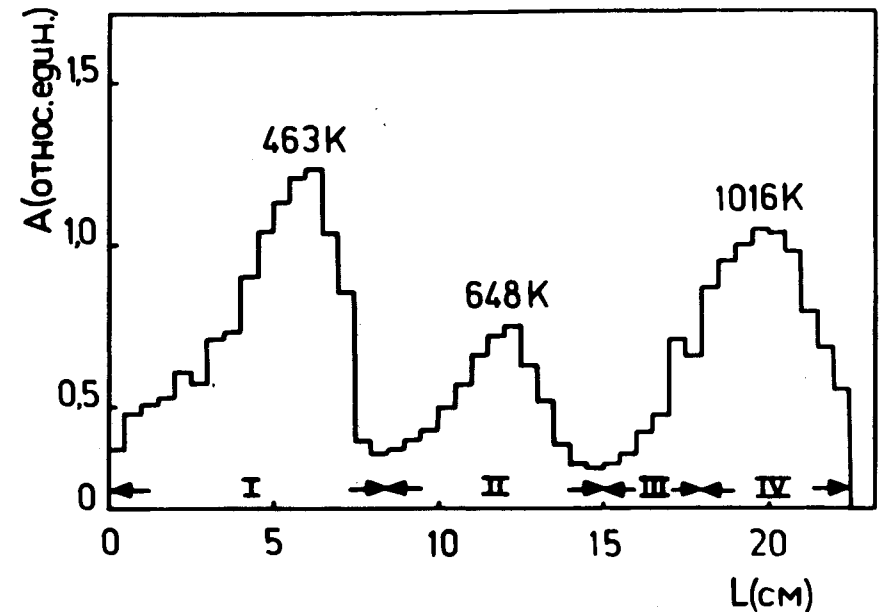


Рис.3. Распределение продуктов хлорирования железомарганцевых конкреций на колонке /A: поглощение света/ Пояснения в тексте.

тов использовались литературные данные о составе конкреций /22/.

На рис.4 показаны РФ-спектры исходного материала /Фр.1/, остатка хлорирования при $T_s = 1350 \text{ K}$ /Фр.2/ и отдельных фракций хлоридов из градиентного участка колонки /Фр.3-6, соответствующие позициям IV-I на рис.3/ в порядке уменьшающихся T_A . Как видно из рис.4, в процессе хлорирования с большим выходом образуются летучие хлориды Mn, Zr, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Pb. После опыта в стартовой зоне остается белый порошок / SiO_2 с Ca, Sr, Y и др./ . В отдельных фракциях обогащаются следующие элементы: Фр.3 - Mn (Y); Фр.4 - Ni, Co; Фр.5 - Pb, Cu; Фр.6 - Fe, Zr, Zn, /Cu/. Транспортировка Cu и Zn может происходить под воздействием комплексообразователей - Fe_2Cl_6 и Al_2Cl_6 /10-15/. Содержание в конкрециях железа и алюминия ниже, чем в латерите, поэтому влияние комплексообразования на распределение хлоридов в данном случае ограничено. Фракционирование хлоридов других элементов на колонке происходит в соответствии с их летучестью /см.табл.1/. Выход и распределение продуктов хлорирования показывают, что можно получать фракции, пригодные для чувствительного аналитического определения таких элементов, как Ni, Co, Pb, Zr, Fe, Sr, Y, Ca. Эта методика может быть применена для препаративных

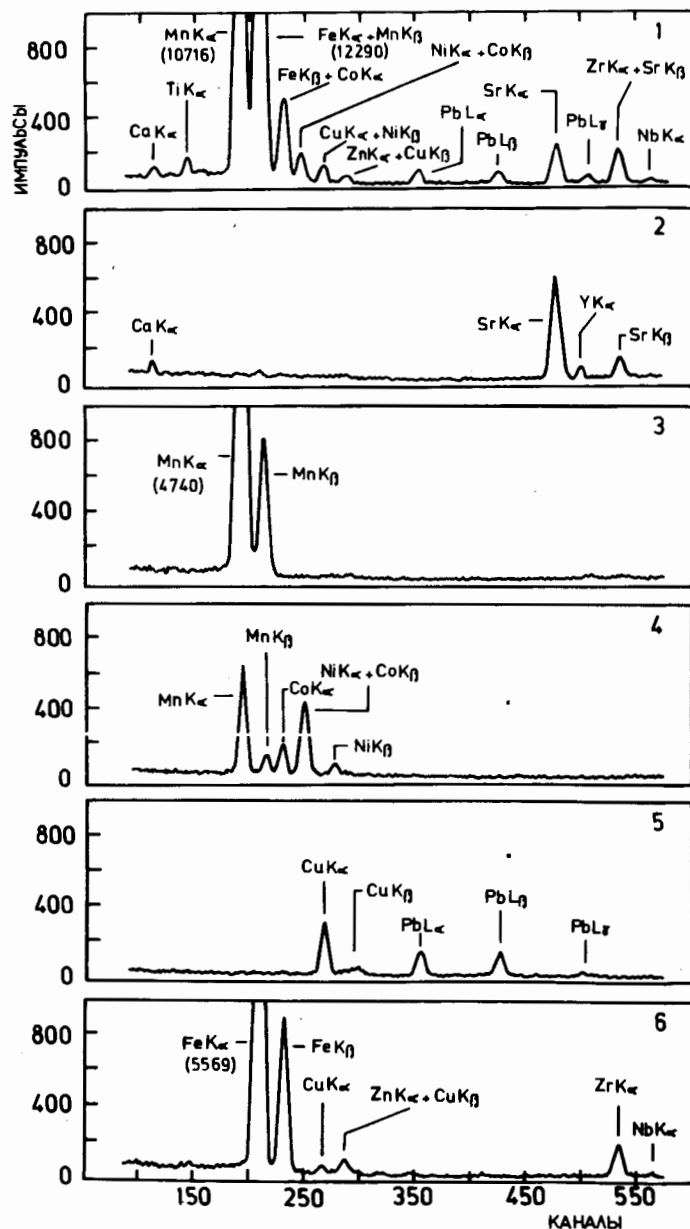


Рис.4. Спектры рентгенофлуоресценции при переработке железомарганцевых конкреций. 1 - исходный материал, 2 - остаток после хлорирования, /3-6/ - номера летучих фракций хлоридов

целей - достигается эффективное отделение ряда важных металлов: Co, Ni, Pb, Cu и других от главных компонентов Mn и Fe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хлорирование латерита и железомарганцевых конкреций позволяет с большим выходом переводить Fe, Mn, Ni, Co, Pb, Cu, Zn, Zr и некоторые другие элементы в летучие соединения. При осаждении в колонках с температурным градиентом продукты хлорирования разделяются на группы. Отдельные фракции могут анализироваться инструментальными методами /например, РФА/. Комплексообразование хлоридов Sr, Co, Cu и Zn с Fe_2Cl_6 /или Al_2Cl_6 / может затруднять концентрирование и анализ этих элементов.

Разработанная методика пригодна для высокочувствительного определения никеля в латерите. Термосублиматогаммы хлоридов указывают на возможность использования хлорной переработки сырья латерита и железомарганцевых конкреций с целью извлечения ценных компонентов.

Авторы благодарят члена-корреспондента Чехословацкой академии наук И.Звару за ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eichler B., Loss G., Saupe M. Report ZFK-422, Rossendorf, 1980, p.90.
2. Саттаров Г. Активационный анализ в науке и технике. ФАН, Ташкент, 1980, с.147.
3. Саттаров Г., Кист А.А., Хатамов В. Изв.АН УзССР, серия физ.-мат.наук, 1980, № 2, с.68.
4. Саттаров Г., Кист А.А., Хатамов В. "Радиохимия", 1980, 22 /6/, с.898.
5. Sprachidis C., Vächmann K., Fresenius Z. Anal.Chem., 1980, 300, p.343.
6. Ким Сон Чун, Айхлер Б., Звара И. ОИЯИ, P12-84-633, Дубна, 1984.
7. Звара И., Тарасов Л.К., Ж. неорг.хим., 1962, VII/12/, с.2666.
8. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. "Наука", М., 1966.
9. Новиков Г.И., Гаврюченков Ф.Г. Успехи хим., 1967, XXXVI /3/, с.399.
10. Dewing E.W. Nature, 1967, 214, p.483.
11. Dewing E.W. Metallurgical Transactions, 1970, 1, p.2169.
12. Зварова Т.С., "Радиохимия", 1973, 15 /4/, с.542.
13. Schäfer H. Z.anorg.allg.Chem. 1974, 403, p.116.
14. Schäfer H., Z.anorg.allg.Chem. 1975, 414, p.151.
15. Schäfer H., Trenkel M. Z.anorg.allg.Chem. 1975, 414, p.137.

16. Schäfer H., Angew.Chem. 1976, 88, p.775.
17. Binnewies M. Z.anorg.allg.Chem, 1977, 437, p.25.
18. Рубио Д., Эстевес Х., Брухертзайфер Х., ОИЯИ, P18-82-131, Дубна, 1982.
19. Рубио Д., Эстевес Х., Брухертзайфер Х., Заводская лаборатория, 1983, 49 /11/, с.39.
20. М.Хак Тхи. ОИЯИ, P10-80-680, Дубна, 1980.
21. Эрнандес А., Рубио Д. ОИЯИ, P18-80-337, Дубна, 1980.
22. Труды Института океанологии им.П.П.Ширшова АН СССР, "Железомарганцевые конкреции Тихового океана". "Наука", М., 1976, т.109.

Вниманию организаций и лиц, заинтересованных в получении публикаций Объединенного института ядерных исследований

Принимается подписка на препринты и сообщения Объединенного института ядерных исследований.

Установлена следующая стоимость подписки на 12 месяцев на издания ОИЯИ, включая пересылку, по отдельным тематическим категориям:

ИНДЕКС	ТЕМАТИКА	Цена подписки на год
1.	Экспериментальная физика высоких энергий	10 р. 80 коп.
2.	Теоретическая физика высоких энергий	17 р. 80 коп.
3.	Экспериментальная нейтронная физика	4 р. 80 коп.
4.	Теоретическая физика низких энергий	8 р. 80 коп.
5.	Математика	4 р. 80 коп.
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия	4 р. 80 коп.
7.	Физика тяжелых ионов	2 р. 85 коп.
8.	Криогеника	2 р. 85 коп.
9.	Ускорители	7 р. 80 коп.
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных	7 р. 80 коп.
11.	Вычислительная математика и техника	6 р. 80 коп.
12.	Химия	1 р. 70 коп.
13.	Техника физического эксперимента	8 р. 80 коп.
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами	1 р. 70 коп.
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях	1 р. 50 коп.
16.	Дозиметрия и физика защиты	1 р. 90 коп.
17.	Теория конденсированного состояния	6 р. 80 коп.
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники	2 р. 35 коп.
19.	Биофизика	1 р. 20 коп.

Подписка может быть оформлена с любого месяца текущего года.

По всем вопросам оформления подписки следует обращаться в издательский отдел ОИЯИ по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79.

Рукопись поступила в издательский отдел
30 октября 1985 года.

СООБЩЕНИЯ, КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ, ПРЕПРИНТЫ И СБОРНИКИ ТРУДОВ КОНФЕРЕНЦИЙ, ИЗДАВАЕМЫЕ ОБЪЕДИНЕННЫМ ИНСТИТУТОМ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ЯВЛЯЮТСЯ ОФИЦИАЛЬНЫМИ ПУБЛИКАЦИЯМИ.

Ссылки на СООБЩЕНИЯ и ПРЕПРИНТЫ ОИЯИ должны содержать следующие элементы:

- фамилии и инициалы авторов,
- сокращенное название Института /ОИЯИ/ и индекс публикации,
- место издания /Дубна/,
- год издания,
- номер страницы /при необходимости/.

Пример:

1. Первушин В.Н. и др. ОИЯИ, Р2-84-649, Дубна, 1984.

Ссылки на конкретную СТАТЬЮ, помещенную в сборнике, должны содержать:

- фамилии и инициалы авторов,
- заглавие сборника, перед которым приводятся сокращенные слова: "В кн."
- сокращенное название Института /ОИЯИ/ и индекс издания,
- место издания /Дубна/,
- год издания,
- номер страницы.

Пример:

Колпаков И.Ф. В кн. XI Международный симпозиум по ядерной электротехнике, ОИЯИ, Д13-84-53, Дубна, 1984, с.26.

Савин И.А., Смирнов Г.И. В сб. "Краткие сообщения ОИЯИ", № 2-84, Дубна, 1984, с.3.

Айхлер Б. и др.

P6-85-777

Хлорирование и термосублиматогрaфия хлоридов - вспомогательные методики рентгенофлуоресцентного анализа состава геологических образцов

Показано, что хлорирование образцов латерита и железомарганцевых конкреций с последующим осаждением летучих продуктов в колонке с температурным градиентом, приводит к концентрированию и групповому разделению Mn, Co, Ni, Pb, Cu, Fe, Zn, Zr и других элементов. Разработана методика, которая в совокупности с рентгенофлуоресцентным методом анализа рекомендуется для высокочувствительного определения никеля в латерите. Полученные термосублиматогрaммы указывают на возможность препаративной переработки сырья латерита и железомарганцевых конкреций методом хлорирования.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод О.С.Виноградовой.

Eichler B. et al.

P6-85-777

Chlorination and Thermosublimatography as Auxiliary Methods in the x-Ray Fluorescence Analysis of Geological Samples

Chlorination of the samples of laterites and manganese nodules and the deposition of volatile products in columns with temperature gradient allow one to separate Mn, Co, Ni, Pb, Cu, Fe, Zn, Zr and other components in groups. The developed method may be used in combination with RFA for highly sensitive determination of Ni in laterite samples. The thermosublimatograms of chlorides indicate the practicability of processing of laterite ore and manganese nodules by chlorination.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985