

Nedeštruktívne stanovenie arzénu v rudách a horninách s veľkým obsahom mangánu neutrónovou aktivačnou analýzou

N. NENOV, CH. POPOV, T. TOMOV, G. STEFANOV, J. TŮLGYESSY

*Naučno izsledovatelski geologičeski institut pri Glavno upravljenje po geologija
i ochrana na zemnite nedra, Laboratorija aktivacionen analiz,
Softija*

*Katedra rádiachémie a radiačnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Vypracovala sa metóda na stanovenie arzénu v rudách a horninách, obsahujúcich viac než 1 % mangánu, neutrónovou aktivačnou analýzou bez rádiochemického spracovania vzoriek. Vzorky sa 20 minút ožarovali v jadrovom reaktore tokom neutrónov $3 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a ich aktivita sa po 70 hodinovom rozpade rušiacich rádionuklidov merala štyristokanálovým scintilačným γ spektrometrom. Citlivosť stanovenia bola $5 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ pri celkovej relatívnej chybe $\pm 15 \%$.

Stanovením arzénu v rozličných látkach neutrónovou aktivačnou analýzou sa zaoberali viacerí autori (tieto práce sú súborne uvedené napríklad v monografiách [1—3]). Jednotlivé vypracované metódy berú do úvahy špecifickosť skúmaných vzoriek. Väčšina z týchto postupov používa rádiochemickú separačnú techniku.

Osobitne významné je stanovenie arzénu v rudách a horninách za prítomnosti väčšieho množstva mangánu a zirkónia (tab. 1). Prírodný izotop mangánu pri ožarovaní dáva ^{56}Mn , ktorého fotopík s energiou 0,84 MeV úplne zakrýva pík s energiou 0,555 MeV pre ^{76}As . Toto nedovoľuje stanoviť arzén bezprostredne po aktivácii vzorky. Rušiacie prvky sa odstraňujú rádiochemickou separáciou. Takto postupoval napríklad E. Niemann [4] pri stanovení arzénu v reaktorovom grafitе obsahujúcom mangán, ďalej S. May a G. Pinte [5] pri stanovení arzénu v oceli s prímiesami mangánu a kobaltu.

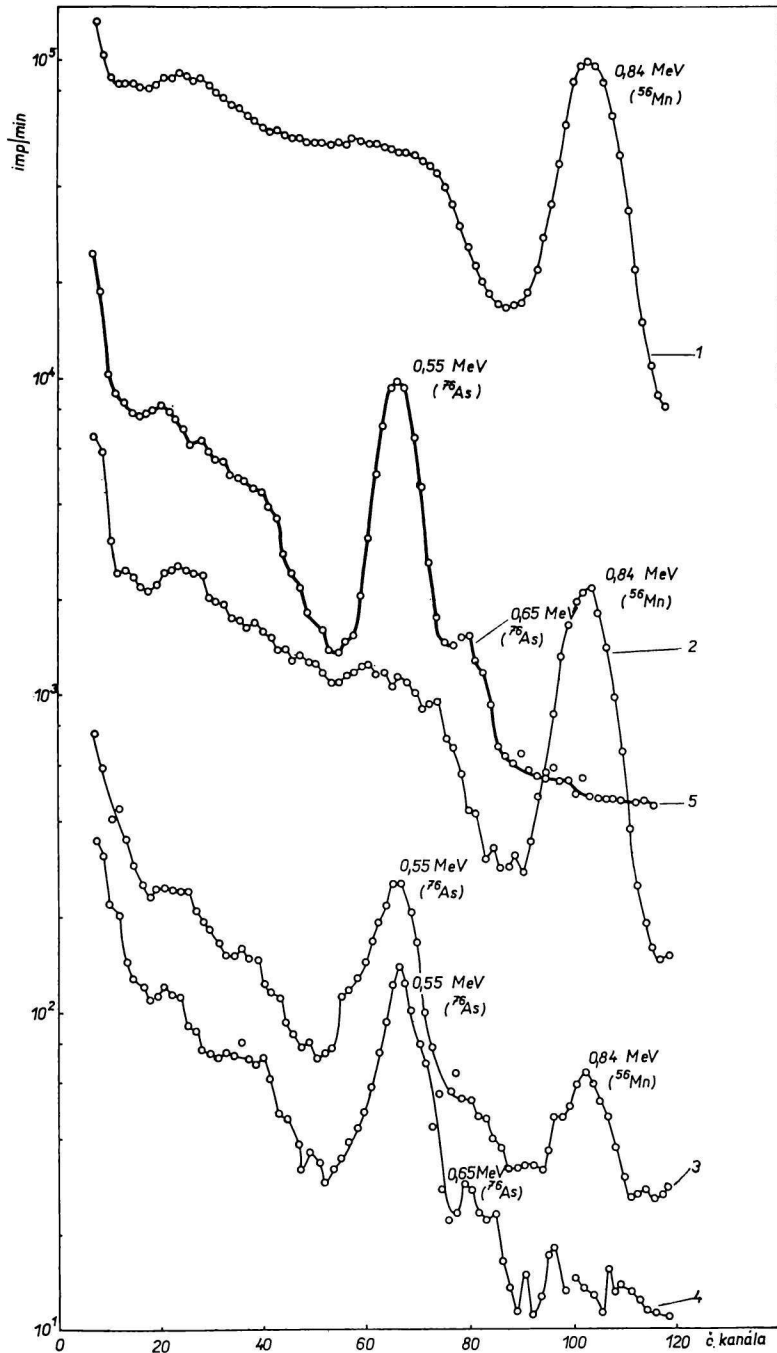
Pri zložitejších objektoch, ako sú napríklad rudy a horniny, veľkú dôležitosť má stanovenie arzénu bez rádiochemickej separácie, čiže jeho stanovenie nedeštruktívnou metódou.

V tejto práci predkladáme jednoduchú a citlivú metódu na stanovenie arzénu v rudách a horninách, obsahujúcich viac než 1 % mangánu, bez rádiochemického spracovania vzoriek.

Experimentálna časť

Príprava vzoriek a štandardov

Skúmaná ruda alebo hornina sa rozdrobí, naváži sa v množstve asi 0,1—0,3 g a vloží sa do polyetylénovej ampulky o priemere 8 mm. Štandardná vzorka sa pripraví zo štan-



Obr. 1. γ spektrá štandardnej (krivka 5) a skúmanej vzorky horniny, získané po štvorhodinovom (krivka 1), dvadsaťsedemhodinovom (krivka 2), päťdesiathodinovom (krivka 3) a sedemdesiathodinovom (krivka 4) rozpade.

dardného roztoku AsCl_3 nanášaním na filtračný papier, vysušením pod infralampou a vložení do polyetylénovej ampulky.

Polyetylénové ampulky sa pred použitím očistia povarením v lúčavke kráľovskej. Pri meraní aktivity dobre očistených ožiarených polyetylénových ampuliek a filtračného papiera, použitého na prípravu štandardov, sa zistilo, že tieto neobsahujú rádioaktívne nečistoty a ich γ spektrá nad 0,2 MeV nemajú nijaké píky. Toto dovoľuje merať aktívované vzorky priamo v polyetylénových ampulkách.

Skúmané a štandardné vzorky v ampulkách sa umiestia v polyetylénovom puzdre tak, aby v každom rade skúmaných vzoriek bol jeden štandard.

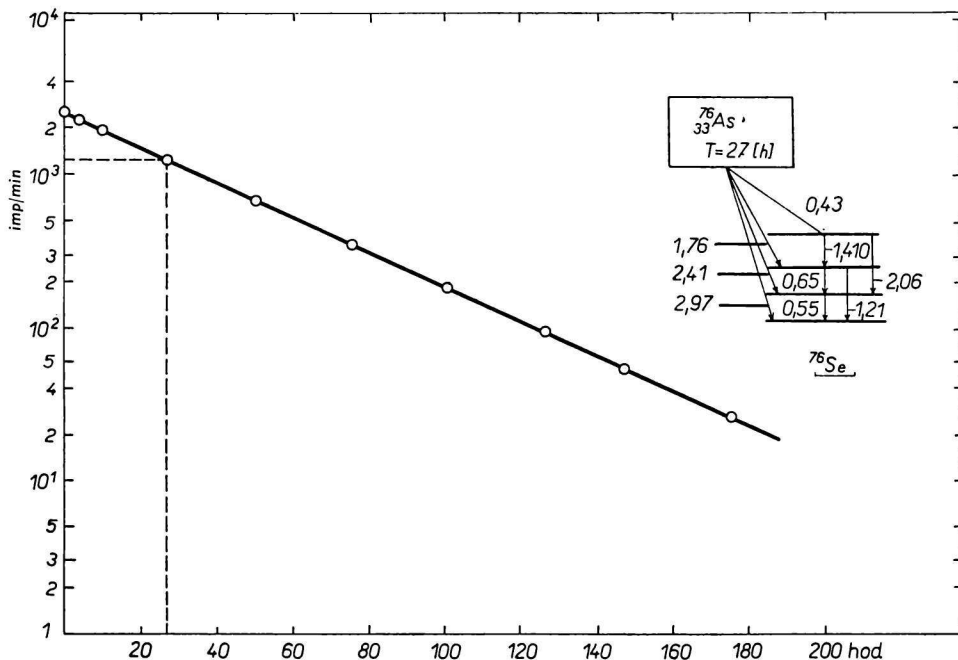
Ožarovanie

Skúmané vzorky spolu so štandardmi sa 20 minút ožarovali v experimentálnom jadrovom reaktore IRT-1000 tokom neutrónov $3 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Meranie aktivity vzoriek

Aktívované vzorky sa nechali stáť 70 hodín, najmä aby sa ukončil rozpad ^{56}Mn ($T = 2,57$ hod.) a iných rušiacich rádionuklidov (obr. 1). Aktivita vzoriek a štandardov sa merala štyristokanálovým amplitúdovým analyzátorom SA-40 so scintilátorom NaJ(Tl) 25×35 mm a fotonásobičom EMI typ 6097 F.

Množstvo ^{76}As ($T = 26,8$ hod.) sa určuje meraním plochy píku s energiou γ kvánt 0,555 MeV (obr. 1). Rozpadová krivka píku je uvedená na obr. 2.



Obr. 2. Rozpadová krivka ^{76}As , získaná z ožiarenej vzorky horniny (hodnota doby polovičného rozpadu, odčítaná z rozpadovej krivky).

Tabuľka 1

Základné jadrové charakteristiky [6–9] prvkov nachádzajúcich sa v skúmaných vzorkách a výsledky semikvantitatívnej spektrálnej analýzy

Prírodný izotop	Obsah v prírodnej zmesi (%)	Účinný prierez (barn)	Izotop získaný jadrovou reakciou (n, γ)	Doba polovičného rozpadu (T)	Druh rozpadu	Energia γ kvánt (MeV)	Výsledky semikvantitatívnej spektrálnej analýzy (%)
^{26}Mg	11,29	0,027	^{27}Mg	9,39 min.	β^-	0,84; 1,05	10
^{27}Al	100	0,21	^{28}Al	2,3 min.	β^-	1,782	2
^{50}Ti	5,34	0,14	^{51}Ti	5,8 min.	β^-	0,32; 0,91	0,06
^{51}V	99,76	4,5	$^{52\text{m}}\text{V}$	16,0 hod.	izomérny prechod	0,059; 0,096; 0,539; 0,739; 0,85; 1,0; 1,4; 1,76; 2,33; 3,2	0,01
^{50}Cr	4,31	13,5	^{51}Cr	27,8 dní	K	0,237; 0,330	0,001
^{55}Mn	100	13,3	^{56}Mn	2,57 hod.	β^-	0,84; 1,81; 2,13; 2,7; 3,0	1
^{58}Fe	0,34	0,98	^{59}Fe	47,1 dní	β^-	0,195; 1,10; 1,278	10
^{64}Ni	1,16	1,6	^{65}Ni	2,56 hod.	β^-	0,37; 1,12; 1,49	0,003
^{63}Cu	68,94	4,3	^{64}Cu	12,88 hod.	β^- , β^+ , K	1,34	0,1
^{68}Zn	18,61	0,097	$^{69\text{m}}\text{Zn}$	13,8 hod.	izomérny prechod	0,436	0,05
^{71}Ga	39,84	4,0	^{72}Ga	14,25 hod.	β^-	0,63; 0,84; 1,05; 1,50; 1,89; 2,21; 2,508	0,001
^{76}Ge	7,67	0,08	^{77}Ge	12,0 hod.	β^-	0,042; 0,073; 0,213; 0,263; 0,30; 0,327; 0,368; 0,408; 0,418; 0,466; 0,564; 1,105	0,0008
^{75}As	100	5,4	^{76}As	26,8 hod.	β^-	0,555; 0,648; 1,21; 1,41	
^{96}Zr	2,8	0,1	^{97}Zr	17,0 hod.	β^-	0,665; 0,747; 1,42	0,2
^{98}Mo	23,78	0,45	^{99}Mo	2,8 dní	β^-	0,367; 0,741; 0,78; 0,181; 0,14; 0,04	0,001
^{109}Ag	48,65	3,2	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	270 dní	β^- , izomérny prechod	0,116; 0,447; 0,527; 0,618; 0,74; 0,656; 0,883; 1,386	0,003
^{197}Au	100	96	^{198}Au	2,7 dní	β^-	0,441; 0,675; 1,087	0,001
^{208}Pb	52,38	0,0006	^{209}Pb	3,32 hod.	β^-	—	0,03

Výsledky a diskusia

Zo spektrálnej charakteristiky skúmaných rúd a hornín (tab. 1) vidieť ich komplikované zloženie. Základnými rušiacimi prvkami pri stanovení arzénu meraním intenzity γ línie s energiou 0,555 MeV je mangán a zirkónium. Keďže zirkónium je málo rozšírený prvok a v porovnaní s arzénom má relatívne malý účinný prierez, v skutočnosti ostáva iba mangán. Iné prvky sa v skúmaných vzorkách nezistili.

Pri hľadaní optimálnej doby ožarovania pre získanie minimálnej aktivity rádionuklidov s veľkou dobou polovičného rozpadu vybrali sme 20 minútovú aktiváciu. Dlhšie ožarovanie vedie k neželateľnému zväčšeniu celkovej aktivity bez zväčšenia citlivosti metódy.

Optimálna doba rozpadu ^{56}Mn (70 hodín) sa určila nepretržitým meraním γ spektra vzorky. Ako vidieť z krivky *I* (obr. 1), ktorá sa získala po štvorhodinovom rozpade, fotopík ^{56}Mn s energiou 0,84 MeV úplne zakrýva pík s energiou 0,555 MeV, zodpovedajúci ^{76}As (krivka 5 — štandard). Po 27 a 50 hodinovom rozpade zostávajúce množstvo ^{56}Mn ešte stále maskuje pík arzénu (krivka 2 a 3). Po 70 hodinovom rozpade zostávajúce množstvo ^{56}Mn je nemerateľné a ^{76}As ukazuje jasne vyjadrený pík pri energii 0,555 MeV (krivka 4).

Ak vzorka obsahuje 0,5 % mangánu, stačí 48 hodinový rozpad, pri množstvách pod 0,1 % mangánu 25 hodinový rozpad, aby sa mohla merať aktivita ^{76}As .

Niektoré výsledky stanovenia arzénu v rudách, horninách a vo vzorkách s rôznym stúpajúcim obsahom mangánu sú uvedené v tab. 2 a 3. Modelové

Tabuľka 2
Výsledky analýz vzoriek rúd a hornín

Vzorka	Množstvo arzénu v %, stanovené aktivačnou analýzou	
	stanovenie I	stanovenie II
1	1,61	1,55
2	2,17	2,11
3	0,123	0,120

Tabuľka 3
Výsledky analýz vzoriek s rôznym obsahom mangánu

Vzorka	Pridané (%)		Množstvo arzénu v %, stanovené aktivačnou analýzou
	As	Mn	
1	1 $\cdot 10^{-3}$	0,1	1,04 $\cdot 10^{-3}$
2	1 $\cdot 10^{-3}$	1,0	1,044 $\cdot 10^{-3}$
3	1 $\cdot 10^{-3}$	10,0	1,043 $\cdot 10^{-3}$

vzorky v tab. 3 sa získali pridávaním stúpajúceho množstva mangánu do kvapalnej vzorky s obsahom $1 \cdot 10^{-3} \%$ As, nanášaním na filtračný papier a vysušením.

Pre uvedené podmienky ožarovania a dobu rozpadu ^{56}Mn je citlivosť stanovenia $5 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ pri celkovej relatívnej chybe stanovenia $\pm 15 \%$. Stredná odchýlka stanovenia je $\sim 4 \%$.

Stanovením mangánu za prítomnosti arzénu sa v tejto práci nezaobráame, lebo ako ukázali S. May a G. Pinte [5], nerobí to nijaké ťažkosti.

НЕДЕСТРУКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ МАНГАНЦА НЕЙТРОНОВЫМ АКТИВАЦИОННЫМ АНАЛИЗОМ

Н. Ненов, Х. Попов, Т. Томов, Г. Стефанов, Ю. Тэльдеш

Исследовательский институт геологии при главном управлении по геологии и охране земных богатств, Лаборатория активационного анализа,
София

Кафедра радиохимии и радиационной химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Разработан метод определения мышьяка в рудах и горных породах содержащих больше чем 1% марганца нейтронным активационным анализом без радиохимической обработки образцов. Образцы облучались в ядерном реакторе током нейтронов $3 \cdot 10^{12} \text{ н.см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ в продолжении 20 минут и их активность измерялась после 70-ти часового распада мешающих радионуклидов четырехканальным сцинтилляционным γ -спектрометром. После 70-ти часового распада оставшееся количество ^{56}Mn неизмеримо мало и ^{76}As показывает явно выраженный пик при энергии $0,555 \text{ MeV}$. Чувствительность определения была $5 \cdot 10^{-6} \text{ г}$ при общей относительной ошибке $\pm 15 \%$.

Preložil M. Fedoroňko

NICHTDESTRUKTIVE BESTIMMUNG DES ARSENS IN ERZEN UND GESTEINEN MIT HOHEM MANGANGEHALT DURCH DIE NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE

N. Nenov, Ch. Popov, T. Tomov, G. Stefanov, J. Tölgyessy

Laboratorium für Aktivierungsanalyse des geologischen Forschungsinstituts bei
GUGOZN, Sofia

Lehrstuhl für Radiochemie und Strahlenchemie an der Slowakischen Technischen
Hochschule, Bratislava

Es wurde eine Methode zur Bestimmung von Arsen in Erzen und Gesteinen mit höherem als 1% igem Mangangehalt ausgearbeitet, u. zw. mittels der Neutronenaktivierungsanalyse ohne radiochemische Vorbehandlung der Proben. Die Proben wurden im Kern-

reaktor einer 20minütigen Bestrahlung mit einem Neutronenfluß von $3 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ausgesetzt. Die Aktivität der bestrahlten Proben wurde nach 70stündigem Zerfall der störenden Radionuclide mit einem 400 Kanal-Scintillations- γ -Spektrometer gemessen. Nach 70 stündigem Zerfall ist die übriggebliebene Menge von ^{56}Mn nicht meßbar und das ^{76}As zeigt einen deutlich gestalteten Peak bei der Energie von 0,555 MeV. Die Empfindlichkeit der Messung beträgt $5 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ bei einem gesamten Relativfehler von $\pm 15 \%$.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Koch R. C., *Activation Analysis Handbook*, 88. Academic Press, New York—London 1960.
2. Schulze W., *Neutronenaktivierung als analytischer Hilfsmittel*, 140. Enke-Verlag, Stuttgart 1963.
3. Tölgyessy J., *Jadrové žiarenie v chemickej analýze*, 163. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1962.
4. Niemann E., *Z. Elektrochem.* **64**, 1080 (1960).
5. May S., Pinte G., *Bull. Soc. chim. France* **1962**, 287.
6. Nesmejanov A. N. (red.), *Polučeniye radioaktivnykh izotopov*. Goschimizdat, Moskva 1954.
7. Salmon L., *Gamma-Ray Spectroscopy*. AERE, Harwell 1959.
8. Hughes D., Schwartz R., *Neutron Cross-Section*. Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 1958.
9. Crouthamel G. E., *Applied Gamma-Ray Spectrometry*. Pergamon Press, London 1960.

Do redakcie došlo 3. 6. 1965

Adresa autorov:

Nedjalko Nenov, Christomil Popov, Trifon Tomov, Georgij Stefanov, Naučno izsledovatelski geologičeski institut pri Glavno upravlenie po geologija i ochrana na zemnite nedra, Laboratorja aktivacionen analiz, Sofija, bul. „G. Dimitrov“, No. 22.

Doc. inž. Juraj Tölgyessy, CSc., Katedra rádiokémie a radiačnej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.