

Stanovenie zlata v nerastných surovinách neutrónovou aktivačnou analýzou

G. STEFANOV, Ž. ŽIVKOV, N. GEORGIEV, C. POPOV, M. MICHAJLOV, N. NENOV, T. TOMOV,
J. TÓLGYESSY

*Naučno izsledovateľski geologičeski institut pri Glavno upravljenje po geologija i ochrana
na zemnite nedra, Laboratorja aktivacionen analiz, Sofija*

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

Vypracovala sa metóda na stanovenie zlata vo vzorkách kremičitanov neutrónovou aktivačnou analýzou. Vzorky sa ožarovali v jadrovom reaktore tokom neutrónov $2,4 \cdot 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Na izolovanie rádionuklidu ^{198}Au sa použila rádiochemická separačná metóda. Indukovaná aktivita sa merala štyristokanálovým scintilačným γ spektrometrom, resp. rádiometrom B-2. Vypracovanou metódou možno stanoviť zlato v rudných i nerudných surovinách do množstva $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ g}$.

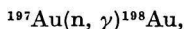
Stanovením mikromnožstiev zlata neutrónovou aktivačnou analýzou v rozličných látkach o vysokej čistote sa zaoberali viacerí autori (tieto práce sú súborne uvedené v monografiách [1—3]).

Zloženie vzoriek rudných i nerudných surovín sa mení v širokom rozmedzí, čo sťažuje uskutočnenie presnej analýzy. V tomto smere urobili výskumy N. H. Bailey a V. C. Schuler [4], A. A. Lbov a I. I. Naumova [5], A. I. Kulak [6], L. I. Abramova a spolupracovníci [7] a G. A. Perežogin [8].

Pri väčšine postupov po prevedení skúmaných látok na rozpustnú formu sa zlato izoluje ako chlorid etylacetátom. Redukcia chloridu na elementárnu formu sa uskutoční hydrochinómom.

Účelom predloženej práce bolo vypracovať metódu na stanovenie zlata v rozličných rudných i nerudných surovinách (zahŕnujúc do toho i analýzu kremičitanov), nezávislú od prítomnosti rozličných sprievodných prvkov, a zvýšiť citlivosť metódy využitím aktivácie v jadrovom reaktore.

Pri analýze sa využíva jadrová reakcia:



pri ktorej vzniká rádionuklid s dobou polovičného rozpadu 2,7 dňa. Rádionuklid vyžaruje β častice i γ kvantá s energiou 0,411 MeV.

Experimentálna časť

Príprava vzoriek a štandardov

V závislosti od koncentrácie zlata sa berie návažok 0,05—0,5 g skúmanej vzorky a v polyetylénovej ampulke sa vloží do polyetylénového puzdra. Štandardná vzorka sa

pripraví zo štandardného roztoku zlata nanášaním na filtračný papier, vysušením pod infralampou a vložením do polyetylénovej ampulky. Do jedného puzdra sa dávajú dva štandardy.

Ožarovanie

Skúmané vzorky spolu so štandardmi sa 3 hodiny ožarovali vo vertikálnom kanáli jadrového reaktora tokom neutrónov $2,4 \cdot 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Po aktivácii sa nechali 24 hodín stáť.

Spracovanie ožiarených vzoriek a štandardov

Kremičitany rozložiteľné kyselinami sa spracovali s lúčavkou kráľovskou a kremičitany nerozložiteľné kyselinami tavením s peroxidom sodným.

V prvom prípade sa do vzorky pridáva ako nosič roztok s presne známym množstvom zlata (0,01—0,03 g) a 10—15 ml lúčavky kráľovskej. Roztok sa odparí na pieskovom kúpeli takmer do sucha. Do suchého zvyšku sa prileje 5—10 ml koncentrovanej kyseliny soľnej a znova sa odparí do sucha. Posledná operácia sa opakuje ešte 2—3 krát do úplného odstránenia kyseliny dusičnej.

V druhom prípade sa vzorka preniesie do porcelánového kelímka, do ktorého sa predtým ako nosič pridal roztok s presne známym množstvom zlata (0,01—0,03 g), ktorý sa potom odparí. Skúmaná vzorka sa zmieša s peroxidom sodným v pomere 1 : 4 a taví sa v muflovej peci pri teplote 500—540 °C. Tavenina sa rozpustí v lúčavke kráľovskej a odparí sa na pieskovom kúpeli takmer do sucha. Suchý zvyšok sa 2 až 3 krát odparí s 5—10 ml koncentrovanej kyseliny soľnej do sucha na odstránenie kyseliny dusičnej.

Ďalšie spracovanie vzorky je rovnaké v oboch prípadoch. Do suchého zvyšku sa pridá 10 ml 10 % kyseliny soľnej obsahujúcej spätné nosiče (holdback carrier) (0,5 mg/ml Cu, K, Na alebo 0,25 mg/ml Co, Zn, Mn). Zrazenina sa filtruje cez filter s modrou páskou a 2 až 3 krát sa premyva 10 % kyselinou soľnou so spätnými nosičmi, až kým objem filtrátu je 20—25 ml. Zrazeninu možno oddeliť i centrifugovaním. Filtrát sa preniesie do oddeľovacieho lievika, pridá sa rovnaký objem etylacetátu a extrahuje sa za trepania 1 minútu. Jednorazovou extrakciou možno izolovať viac než 95 % zlata. Etylacetátová vrstva sa 4—5 krát premyje rovnakým objemom 10 % kyseliny soľnej obsahujúcej spätné nosiče za súčasného trepania po dobu 1 minúty. Objem etylacetátovej vrstvy sa udržiava na 20 ml pridávaním etylacetátu. Potom sa etylacetátová vrstva preniesie do kadičky, pridá sa 10—15 ml 5 % kyseliny soľnej obsahujúcej spätné nosiče a zahrieva sa na pieskovom kúpeli do odparenia etylacetátu. Do horúceho roztoku kyseliny soľnej sa za stáleho miešania pridáva 0,4 g tuhého hydrochinónu do získania hnedej zrazeniny elementárneho zlata, pričom roztok nadobúda hnedočervené zafarbenie.

Po zrážaní sa vzorka nechá 10—15 minút stáť na pieskovom kúpeli, aby získané koloidné zlato skoagulovalo. Potom sa roztok nechá vychladnúť, zrazenina sa filtruje za odsávania cez filter s modrou páskou a premyva sa najprv horúcou vodou, potom acetónom a éterom. (Kruh filtračného papiera sa pred použitím takisto premyva horúcou vodou, acetónom, éterom a vysuší sa do konštantnej váhy.) Takto získané elementárne zlato na filtračnom papieri sa v priebehu 15 minút vysuší pod infralampou do konštantnej váhy.

K neaktívnemu nosiču asi 0,01 g zlata sa pridáva štandard (aktivovaný v polyetylénovom puzdre) a rozpustí sa v lúčavke kráľovskej. Roztok sa odparí do sucha, pridá sa kyselina soľná a znova sa odparí do sucha. Posledná operácia sa opakuje 2 až 3 krát do

úplného odstránenia kyseliny dusičnej. Do suchého zvyšku sa pridá 5 % kyselina solná so spätnými nosičmi, roztok sa uvedie do varu a pomocou hydrochinónu sa vyredukuje elementárne zlato. Ďalšie operácie sú identické s operáciami pri spracúvaní skúmaných vzoriek.

Stredný chemický výťažok určený pomocou nosičov pre štandardy je 93—95 % a výťažok pri analýze vzoriek určený pomocou nosičov je 45—75 %. Na základe chemického výťažku sa urobí oprava na meranú aktivitu vzoriek a štandardov.

Meranie rádioaktivity vzoriek a štandardov

Rádioaktivita nuklidu ^{198}Au sa merala dvoma spôsobmi:

1. meraním γ žiarenia štyristokanálovým amplitúdovým analyzátorom SA-40, so scintilátorom NaJ(Tl) 25×35 mm a fotonásobičom EMI typ 6097 F,

2. meraním β žiarenia rádiometrom B-2 v spojení s trubicou SI-2B so sludovým okienkom.

Detektory v oboch prípadoch boli v olovenom kontajneri s hrúbkami stien 50 mm.

Tabuľka 1
Výsledky analýz rozličných typov hornín

Vzorka	Stanovené množstvo zlata v g	
	chemickou analýzou	aktivačnou analýzou
1	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$0,87 \cdot 10^{-6}$
2	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$
3	$14,7 \cdot 10^{-6}$	$13,11 \cdot 10^{-6}$
4	$20,2 \cdot 10^{-6}$	$23,07 \cdot 10^{-6}$
	$25,4 \cdot 10^{-6}$	$22,75 \cdot 10^{-6}$

Tabuľka 2
Zloženie skúmaných vzoriek, určené spektrálnou analýzou

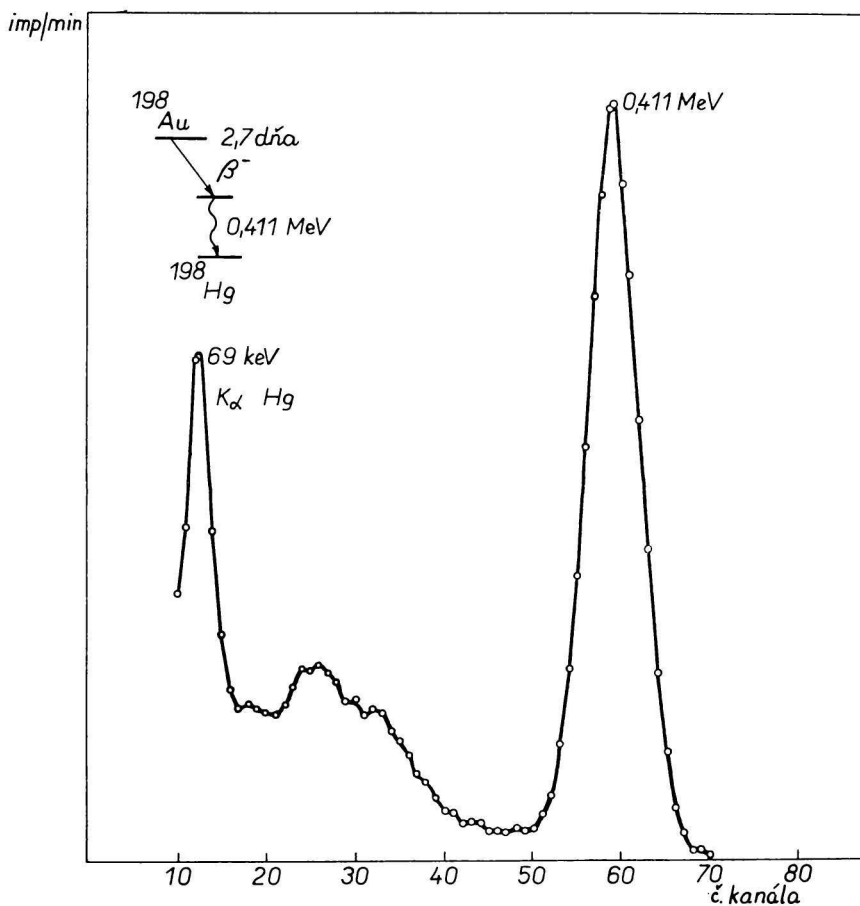
Vzorka	Obsah prvkov v %								
	Pb	Zn	Cu	As	Mn	Ag	Na	Fe	Mg
1	10^{-4}	$<10^{-4}$	10^{-4}	$>0,1$	0,1	$15 \cdot 10^{-4}$	1	>6	>3
2	1,35	0,05	0,05	1,0	0,08	$3,23 \cdot 10^{-2}$	0,5	6	3
3	0,24	0,31	0,05	1,0	0,10	$6,00 \cdot 10^{-4}$	0,5	6	3
4	3,70	1,62	0,21	$>1,0$	0,10	$9,80 \cdot 10^{-3}$	1	6	3
5	0,30	0,17	10^{-4}	$>1,0$	0,04	$1,80 \cdot 10^{-3}$	1	6	3

Výsledky a diskusia

Analyzovalo sa 5 vzoriek rozličných typov hornín. V tab. 1 sú uvedené výsledky získané pri stanovení zlata v týchto vzorkách chemickou metódou a aktivačnou analýzou. Výsledky sú aritmetickým priemerom piatich analýz.

Základnou zložkou vzoriek bol SiO_2 viazaný ako kremičitan. Prímesi prvkov vo vzorkách, stanovené spektrálnou analýzou, sú uvedené v tab. 2.

Po oddelení zlata v elementárnej forme sa uskutočnili γ spektrometrické merania na stanovenie rádiochemickej čistoty zlata. Získané výsledky sú uvedené na obr. 1. Pomocou rádiometra B-2 s počítačom SI-2B sa merala rozpadová krivka ^{198}Au (obr. 2). Na obr. 2 vidieť, že doba polovičného rozpadu izolovaného preparátu ($T \sim 2,7$ dňa) prislúcha nuklidu ^{198}Au .



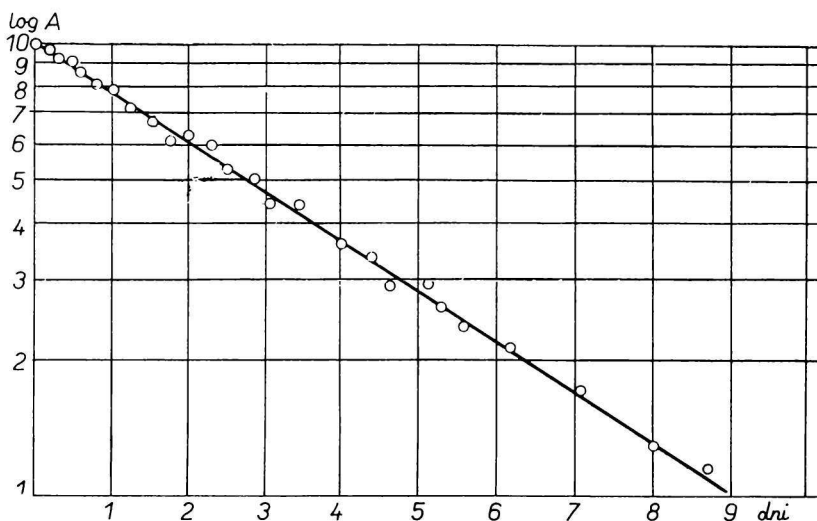
Obr. 1. γ spektrum rádiochemicky čistého preparátu ^{198}Au .

Tabuľka 3

Jadrové charakteristiky prvkov, vyskytujúcich sa vo vzorkách kremičitanov [9—11]

Prírodný izotop	Obsah v prírodnej zmesi (%)	Účinný prierez (barn)	Izotop získaný jadrovou reakciou (n, γ)	Doba polovičného rozpadu (T)	Charakter žiarenia	Energia β častíc (MeV)	Energia γ kvánt (MeV)
$^{23}_{11}\text{Na}$	100	0,536	^{24}Na	14,97 hod.	β^- , γ	1,390 (100 %) 4,17 (0,003 %)	1,37; 2,75; 3,7 (0,04 %)
$^{24}_{12}\text{Mg}$	11,29	0,027	^{27}Mg	9,39 min.	β^- , γ	0,79 (20 %) 1,77	0,84 1,05
$^{27}_{13}\text{Al}$	100	0,21	^{28}Al	2,30 min.	β^- , γ	2,863	1,782
$^{30}_{14}\text{Si}$	3,12	0,110	^{31}Si	2,62 hod.	β^-	1,471	—
$^{55}_{25}\text{Mn}$	100	13,3	^{56}Mn	2,57 hod.	β^- ; γ	0,75 (15 %) 1,05 (25 %) 2,86 (60 %)	0,84 (69 %); 1,81 (19 %) 2,13 (12 %); 2,7; 3,0
$^{58}_{26}\text{Fe}$	0,34	0,00098	^{59}Fe	47,1 dňa	β^- , γ	0,271 (46 %) 0,462 (54 %) 1,560 (0,3 %)	0,195 (2,8 %); 1,100 (56,7 %); 1,278 (43 %)
$^{63}_{29}\text{Cu}$	68,49	4,3	^{64}Cu	12,88 hod.	β^- , β^+ , K, γ	0,571 0,657 (β^+)	1,340
$^{68}_{30}\text{Zn}$	18,61	0,097	$^{69\text{m}}\text{Zn}$	13,8 hod.	izomérny prechod; e^-	—	0,436
$^{75}_{33}\text{As}$	100	5,4	^{76}As	26,8 hod.	β^- , K, e^- , γ	0,48; 1,76; 2,41; 2,96:	0,555; 0,648; 1,210; 1,410; 2,06
$^{109}_{47}\text{Ag}$	48,65	3,2	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	270 dní	β^- , γ , e^- , izomérny prechod	0,088 0,520; 0,288	0,116; 0,447; 0,471; 0,527; 0,499; 0,618; 0,653; 0,740; 0,883; 0,932; 1,386; 1,480; 1,506
$^{197}_{79}\text{Au}$	100	96	^{198}Au	2,7 dňa	β^- , γ , e^-	0,29; 0,957 1,381	0,411; 0,675; 1,087
$^{208}_{82}\text{Pb}$	52,38	0,0006	^{209}Pb	3,32 hod.	β^-	0,640	—

Vzorky sa chemicky spracovali 24 hodín po skončení ožarovania. Chemické operácie trvali 6 hodín. γ spektrometrické merania a merania rádiometrom B-2 sa uskutočnili 30 hodín po skončení aktivácie. Ak sa nepodarí úplne očistiť zlato od sprievodných prímiesí vo vzorke, γ spektrum získaného produktu predstavuje súčet spektier ^{198}Au a ostatných prítomných rádionuklidov. Prvky, ktoré sa vyskytujú vo vzorkách kremičitanov, spolu s ich jadrovými charakteristikami sú uvedené v tab. 3 [9—11].



Obr. 2. Rozpadová krivka.

Skúmalo sa aj minimálne stanoviteľné množstvo zlata prítomné vo vzorkách kremičitanov. Analyzovali sa vzorky, v ktorých ani spektrálnou analýzou, ani chemickou analýzou nebolo možné stanoviť zlato. Výsledky aktivačného stanovenia zlata v týchto vzorkách uvádzame v tab. 4. Ak berieme za základ minimálne registrovanú početnosť 100 imp/min a pozadie počítača 50 imp/min, maximálna citlivosť je $2,8 \cdot 10^{-10}$ g Au. Chyba merania je $\sim 14\%$. Stredná chyba stanovenia je $\sim 25\%$.

Tabuľka 4
Výsledky analýz vzoriek s minimálnym obsahom zlata

Vzorka	Stanovené množstvo zlata v g
1	$15,9 \cdot 10^{-10}$
2	$10,9 \cdot 10^{-10}$
3	$8,3 \cdot 10^{-10}$
4	$6,3 \cdot 10^{-10}$
5	$3,8 \cdot 10^{-10}$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В РУДНОМ И НЕРУДНОМ СЫРЬЕ НЕЙТРОННЫМ АКТИВАЦИОННЫМ АНАЛИЗОМ

Г. Стефанов, Ж. Живков, Н. Георгиев, Х. Попов, М. Михайлов, Н. Ненов,
Т. Томов, Ю. Тэльдеш

Научно-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

Был разработан метод определения золота в силикатных образцах нейтронным активационным анализом. Образцы облучались в ядерном реакторе потоком нейтронов $2,4 \cdot 10^{13} \text{ н. см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Радиоизотоп ^{198}Au выделялся радиохимическим сепарационным методом. Силикаты, разлагающиеся кислотами, были обработаны парской водкой, а силикаты, кислотами неразлагающиеся, сплавлялись с перекисью натрия. После того, как эти вещества были переведены в растворимую форму, золото выделяли в виде хлорида экстракцией этилацетатом. Дальше хлорид восстанавливался гидрхиноном. Активность полученных радиохимически чистых образцов измерялась четырехсотканальным сцинтилляционным γ спектрометром или радиометром Б-2. По этой методике можно определять золото в рудном и нерудном сырье вплоть до $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ г}$.

Preložila T. Dillingeroová

BESTIMMUNG VON GOLD IN MINERALROHSTOFFEN MITTELS DER NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE

G. Stefanov, Ž. Živkov, N. Georgiev, C. Popov, M. Michajlov, N. Nenov,
T. Tomov, J. Tölgyessy

Laboratorium für Aktivierungsanalyse des geologischen Forschungsinstituts bei
GUGOZN, Sofija

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

Es wurde eine Methode zur Bestimmung von Gold in Silicatproben mittels der Neutronenaktivierungsanalyse ausgearbeitet. Die Bestrahlung der Proben wurde im Kernreaktor mit einem Neutronenfluß von $2,4 \cdot 10^{13} \text{ н. см}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ durchgeführt. Zur Isolierung des Radionuklids ^{198}Au wurde die radiochemische Separationsmethode herangezogen. Die durch Säuren zersetzbaren Silicate wurden mit dem Königswasser behandelt; zur Aufschließung der säurebeständigen Silicate wurde das Schmelzen mit Natriumperoxid angewandt. Nach Überführung der zu untersuchenden Substanz in lösliche Form wurde das Gold als Chlorid durch Extraktion mit Äthylacetat isoliert. Die Reduktion des Chlorids in elementare Form erfolgte mittels Hydrochinons. Die Messung der Aktivität der auf diese Weise erhaltenen radiochemisch reinen Präparate wurde mit Hilfe eines 400Kanal-Scintillations- γ -Spektrometers, bzw. Radiometers B-2 durchgeführt. Die ausgearbeitete Methode ermöglicht die Goldbestimmung in Mineralrohstoffen bis zur Menge von $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ g}$.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Koch R. C., *Activation Analysis Handbook*, 176. Academic Press, New York—London 1960.
2. Schulze W., *Neutronenaktivierung als analytischer Hilfsmittel*, 158. Enke Verlag, Stuttgart 1963.
3. Tölgyessy J., *Jadrové žiarenie v chemickej analýze*, 156. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1962.
4. Bailey N. H., Schuler V. C., *S. African Ind. Chem.* **1**, 67 (1960); *Referat. ž. chim.*, No. 3, 3049 (1961).
5. Lbov A. A., Naumova I. I., *Zavodskaja lab.* **28**, 1475 (1962).
6. Kulak A. I., Tr. Moskov. chim. technol. inst. im. D. I. Mendelejeva **24**, 376 (1957); *Referat. ž. chim.*, No. 13, 40023 (1958).
7. Abramova L. I. a spol., *Sbornik radiochimičeskogo analiza produktov delenija*, 122. Izdatelstvo AN SSSR, Moskva—Leningrad 1960.
8. Perezogin G. A., *Soveščanije po radioaktivacionnomu analizu*. Taškent 1962 (v tlači).
9. Nesmejanov A. N. (red.), *Polučeniye radioaktivnych izotopov*. Goschimizdat, Moskva 1954.
10. Salmon L., *Gamma-Ray Spectroscopy*. AERE, Harwell 1959.
11. Hughes D., Schwartz R., *Neutron Cross-Section*. Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 1958.

Do redakcie došlo 23. 1. 1964

Adresa autorov:

Georgij Stefanov, Živko Živkov, Nikolaj Georgijev, Christomil Popov, Michail Michajlov, Nedjalko Nenov, Trifon Tomov, Naučno izsledovatel'ski 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, C. Sc., Katedra rádióchémie a radiačnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.