

Stanovenie india vo sfalerite a v olovnato-zinkových rudách neutrónovou aktivačnou analýzou

T. TOMOV, C. POPOV, G. STEFANOV, J. TÖLGYESSY

*Naučno-izsledovateľski geologičeski inštitut pri Glavno upravlenie po geologija
i ochrana na zemnite nedra,
Laboratorja aktivacionen analiz, Sofija*

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

Vypracovala sa rýchla, citlivá a presná metóda na stanovenie india neutrónovou aktivačnou analýzou. Vzorky sa ožarovali v jadrovom reaktore tokom neutrónov $0,4 \cdot 10^{10} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ a indukované aktivity sa vyhodnotili štyristokanálovým scintilačným γ spektrometrom.

Vypracovanie metód na rýchle stanovenie malých množstiev india vo sfalerite a v olovnato-zinkových rudách má veľký význam pre uskutočnenie geochemických a priemyslových výskumov nálezísk olova a zinku.

V predchádzajúcej práci [1] sme sa zaoberali stanovením india v intermetalických zliatinách za použitia laboratórneho neutrónového zdroja. V tejto práci predkladáme rýchlu a citlivú metódu na stanovenie india vo sfalerite a v olovnato-zinkových rudách neutrónovou aktivačnou analýzou spojenou s γ spektrometriou.

Stanovením india vo sfalerite neutrónovou aktivačnou analýzou sa zaoberali A. A. Abdulajev a spolupracovníci [2], ktorí použili Po—Be neutrónový zdroj (tok tepelných neutrónov $\sim 10^8 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Ožarovali vzorky sfaleritu o váhe 100 g po dobu 3 hodín a 35 minút. Spolu so skúmanými vzorkami ožarovali i štandardné vzorky, ktorých zloženie bolo blízke zloženiu skúmaných vzoriek. Merania uskutočnili γ spektrometrom s jednokanálovým amplitúdovým analyzátorom. Táto metóda pre nízky tok neutrónov vyžaduje dlhú dobu ožarovania a veľké množstvo vzorky. Zhotovenie štandardov, ktoré by mali zloženie blízke zloženiu vzorky, je možné len vtedy, ak je sfalerit čistý. Dalším nedostatkom je, že ak sa pracuje s jednokanálovým analyzátorom, nie je možnosť kontrolovať spektrum v širokých medziach, čo ľahko môže viesť k chybám pri analýze.

Použitie jadrového reaktora na ožarovanie vzoriek a mnohokanálového γ spektrometra na meranie spektier zlepšuje v značnej miere metodiku práce. Citlivosť, ktorú môžeme pri tom dosiahnuť, umožňuje analyzovať menšie množstvá vzorky, skráti sa doba ožarovania, zhotovenie štandardov a vzoriek sa zjednodušuje a v oveľa širších medziach sa vyšetruje γ spektrum.

Pri analýze sa využíva jadrová reakcia (n, γ), ktorej produktom je $^{115\text{m}}\text{In}$ s dobou polovičného rozpadu 54,0 minút. Vysoký aktivačný účinný prierez 155 ± 15 barnov [1] a vysoké percentuálne zastúpenie ^{115}In v prírodnom indiu (96 %) umožňuje získať vysokú špecifickú aktivitu v porovnaní s aktivitou ostatných prvkov vo vzorke (tab. 1).

Tabuľka 1

Základné jadrové charakteristiky prvkov nachádzajúcich sa v skúmaných vzorkách [3—6]

Prvok	Prírodný izotop	Obsah v prírodnej zmesi (%)	Účinný prierez (barn)	Izotop získaný jadrovou reakciou (n, γ)	Doba položivého rozpadu T_1	Druh rozpadu	Energia γ kvánt (MeV)
¹² Mg	²⁶ Mg	11,3	0,027	²⁷ Mg	9,45 min.	β^-	0,84; 1,02
¹³ Al	²⁷ Al	100	0,23	²⁸ Al	2,3 min.	β^-	1,78
¹⁴ Si	³⁰ Si	9,12	0,11	³¹ Si	2,62 hod.	β^-	1,26
²⁵ Mn	⁵⁵ Mn	100	13,2	⁵⁶ Mn	2,57 hod.	β^-	0,84; 1,81; 2,12
²⁹ Cu	⁶³ Cu	68,9	4,3	⁶⁴ Cu	12,8 hod.	β^- ; β^+	0,511; 1,34
³⁰ Zn	⁶⁸ Zn	19	1,06	^{69m} Zn	13,8 hod.	izomérny prechod	0,438
³³ As	⁷⁵ As	100	4,1	⁷⁶ As	1,1 dní	β^-	0,55; 0,648; 1,21
⁴⁸ Cd	¹¹⁰ Cd	12,4	0,2	¹¹¹ Cd	48,6 min.	izomérny prechod	0,15; 0,25; 0,39
⁴⁹ In	¹¹⁵ In	96	155 \pm 15	^{116m} In	54 min.	β^-	0,406; 0,80; 1,08; 1,27; 1,48; 2,09
⁸² Pb	²⁰⁷ Pb	52,4	0,0006	²⁰⁸ Pb	3,32 hod.	β^-	

Experimentálna časť

Príprava vzoriek a štandardov

Skúmaná ruda alebo minerál sa rozdrobí, naváži sa v množstve asi 0,1 g a vloží sa do polyetylénovej ampulky (10 \times 20 mm). Štandardná vzorka sa pripraví zo štandardného roztoku india nanášaním na filtračný papier, vysušením pod infralampou a vložení do polyetylénovej ampulky.

Polyetylénové ampulky sa pred použitím očistia povarením v lúčavke kráľovskej. Takéto očistenie polyetylénových ampuliek dovoľuje uskutočniť meranie bez toho, že by sme vybrali z nich vzorku alebo štandard.

V ampulkách takto pripravené vzorky a štandardy sa umiestia v polyetylénovom puzdre (25 \times 40 mm). Pri uvedených rozmeroch sa do puzdra vmestí šesť vzoriek a dva štandardy v dvoch radoch (jeden štandard v každom rade). Pri takomto usporiadaní podmienky aktivácie vzoriek a štandardov v každom rade sú v dostatočnej miere rovnaké.

Ožarovanie

Skúmané vzorky spolu so štandardmi sa 10 minút ožarovali vo vertikálnom kanáli jadrového reaktora IRT-1000 tokom 0,4 10^{10} n $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

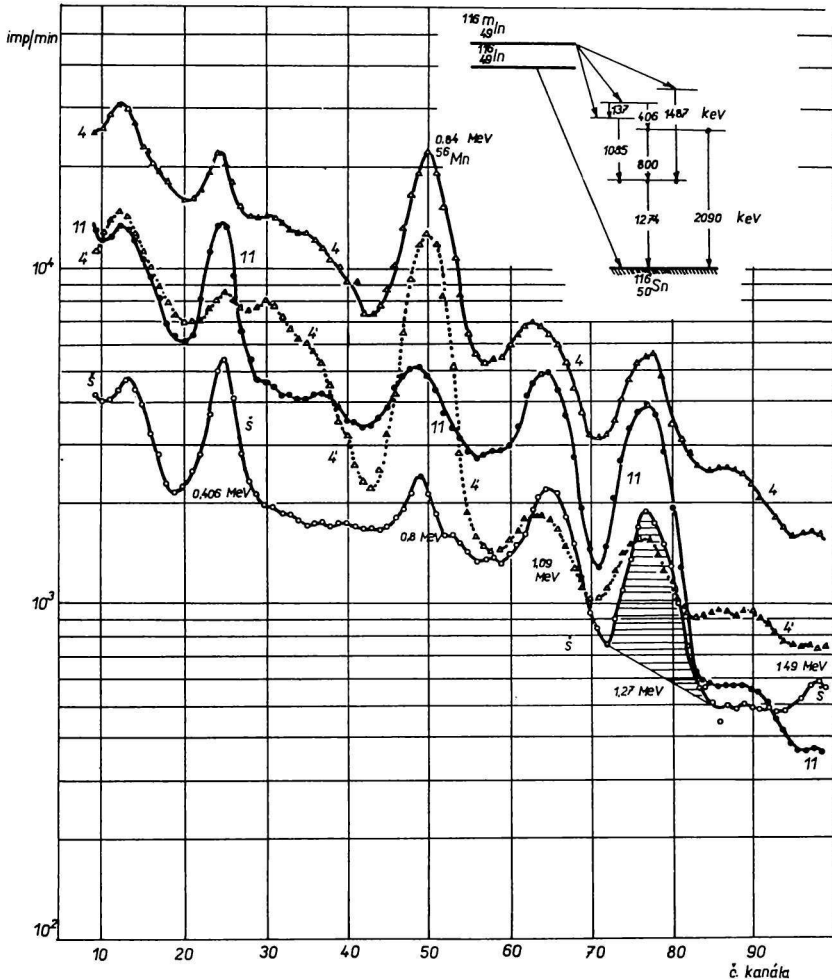
Meranie aktivity vzoriek

Použitie meracie zariadenie sa skladá z oloveného meracieho kontajnera s hrúbkami stien 50 mm, zo scintilačného kryštálu NaJ(Tl) 25 \times 35 mm, z fotonásobiča EMI typ

6097 F a zo štyristokanálového amplitúdového analyzátora SA-40 s tlačidlým registračným zariadením. Aktivita vzoriek a štandardov sa merala 3 minúty po skončení ožarovania.

Výsledky a diskusia

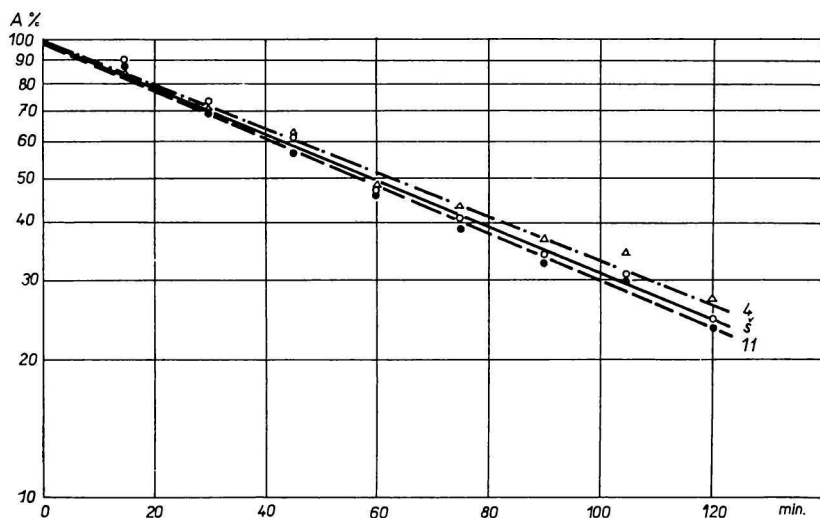
Na obr. 1 sú znázornené γ spektrá dvoch charakteristických vzoriek (4 a 11) a jedného štandardu (š), meraných 3 minúty po skončení ožarovania. Okrem toho je uvedené i spektrum vzorky 4 po uplynutí ešte 120 minút (4'). Zo získaných spektier vidieť, že najvhodnejší pík (vrchol) pre meranie aktivity ^{116m}In je pík s energiou γ kvánt 1,27 MeV. Kvantitatívne vyhodnotenie ^{116m}In



Obr. 1. γ spektrá dvoch charakteristických vzoriek (4 a 11) a jedného štandardu (š).

sa uskutoční na základe merania plochy fotopíku v oblasti energie 1,27 MeV spôsobom uvedeným na obr. 1 (vyšrafovaná časť). Rozpadové krivky píku pre vzorky 4 a 11 a pre štandardnú vzorku sú uvedené na obr. 2. Merania skúmaných vzoriek a štandardu z jedného puzdra sa uskutočnili v priebehu 30 minút. Preto bolo nevyhnutné zaviesť opravu na rozpad pri porovnaní nameraných aktivít štandardov a vzoriek.

Pri uvedenej metóde merania aktivity ^{116m}In budú rušiacimi prvkami vo vzorke len tie, ktoré pri daných podmienkach aktivácie dávajú izotopy



Obr. 2. Rozpadové krivky.

s energiou γ kvánt poriadku 1,27 MeV i väčšou. V tab. 1 a na obr. 1 vidieť, že takými sú Mn, Cu a As. Najväčšie pozadie dáva mangán, preto pri stanovení india vo vzorkách obsahujúcich Mn je veľmi dôležitý pomer ich množstiev. Pri obsahu mangánu väčšom než 1 % a india menšom než 10^{-3} % treba urobiť analytické alebo grafické odčítanie γ spektra mangánu od γ spektra vzorky. Pritom sa však presnosť stanovenia značne znižuje.

Obsah india sme stanovili v piatich vzorkách (1, 2, 11, 12 a 13) rozdrobenej olovnato-zinkovej rudy, v siedmich vzorkách (4, 5, 6, 7, 8, 9 a 10) čistého sfaleritu a v jednej štandardnej vzorke (3) kasiteritu. Výsledky získané aktivačnou analýzou a semikvantitatívnou spektrálnou analýzou sú uvedené v tab. 2.

Pre zistenie reprodukovateľnosti metódy sa aktivovali štyri rovnaké vzorky. Stredná odchýlka stanovenia je ~ 6 % pri obsahu india $1,38 \cdot 10^{-2}$ %, pri strednej chybe merania ~ 5 %. Pri stanovení india v štandardnej vzorke 3

Tabuľka 2
Výsledky analýz

Vzorka	Výsledky semikvantitatívnej spektrálnej analýzy; obsah v %										Obsah In v %, stanovený aktivačnou analýzou
	Mg	Al	Si	Mn	Cu	Zn	As	Cd	Pb	In	
1	> 0,5	$5 \cdot 10^{-3}$	> 1	0,1	> 1	nepatr.	> 1	> 1	> 3	$1 \cdot 10^{-}$	$1,38 \cdot 10^{-}$
2	> 10	> 3	—	> 1	$6 \cdot 10^{-2}$	nepatr.	$1 \cdot 10^{-2}$	0,1	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-}$	$0,64 \cdot 10^{-3}$
3	> 5	> 3	—	0,5	0,2	0,5	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	—	$2 \cdot 10^{-}$	$4,61 \cdot 10^{-3}$
4	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,5	0,1	$8 \cdot 10^{-2}$	nepatr.	—	0,1	> 1	$1 \cdot 10^{-}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$
5	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,5	0,1	$8 \cdot 10^{-2}$	nepatr.	—	0,1	> 1	$1 \cdot 10^{-}$	$0,51 \cdot 10^{-2}$
6	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,5	0,1	$8 \cdot 10^{-2}$	nepatr.	—	0,1	> 1	$1 \cdot 10^{-}$	$0,79 \cdot 10^{-2}$
7	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,5	0,1	$8 \cdot 10^{-2}$	nepatr.	—	0,1	> 1	$1 \cdot 10^{-}$	$0,64 \cdot 10^{-2}$
8	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,5	0,1	$8 \cdot 10^{-2}$	nepatr.	—	0,1	> 1	$1 \cdot 10^{-}$	$0,90 \cdot 10^{-}$
9	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,5	0,1	$8 \cdot 10^{-2}$	nepatr.	—	0,1	> 1	$1 \cdot 10^{-}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$
10	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,5	0,1	$8 \cdot 10^{-2}$	nepatr.	—	0,1	> 1	$1 \cdot 10^{-}$	$0,82 \cdot 10^{-2}$
11	$1 \cdot 10^{-2}$	0,5	$1 \cdot 10^{-2}$	—	$8 \cdot 10^{-3}$	> 3	$1 \cdot 10^{-2}$	—	nepatr.	$3 \cdot 10^{-}$	$3,30 \cdot 10^{-3}$
12	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	—	$5 \cdot 10^{-3}$	0,5	—	—	nepatr.	$2 \cdot 10^{-}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
13	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	> 3	—	$1 \cdot 10^{-2}$	nepatr.	$2 \cdot 10^{-}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$

Stanovenie India

bola odchýlka $\sim 2\%$ pri obsahu india $4,7 \cdot 10^{-3}\%$. V prípade vzorky 2 (s veľmi nízkym obsahom india a s vysokým obsahom mangánu) bola stredná odchýlka 25% pri obsahu india $0,64 \cdot 10^{-3}\%$ a mangánu viac než 1% .

Uvedené výsledky ukazujú, že citlivosť a presnosť metódy závisí od pomeru množstiev mangánu a india vo vzorke.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ В СФАЛЕРИТЕ И В Pb—Zn РУДАХ НЕЙТРОННЫМ АКТИВАЦИОННЫМ АНАЛИЗОМ

Т. Томов, Х. Попов, Г. Стефанов, Ю. Тэльдеши

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 быстрый, чувствительный и точный метод для определения индия нейтронным активационным анализом. Образцы облучались в ядерном реакторе и индуцированная активность измерялась четырехканальным сцинтилляционным γ спектрометром. Чувствительность и точность метода зависит от содержания марганца в образцах. При десятиминутном облучении при потоке термических нейтронов $0,4 \cdot 10^{10} \text{ н см}^{-2} \text{ сек.}^{-1}$ и при весе образца $0,1 \text{ г}$ чувствительность метода порядка $\sim 10^{-4}\%$ индия, если содержание марганца меньше, чем $0,1\%$ и точность определения около 25% .

Preložila T. Dillingarová

BESTIMMUNG VON INDIUM IN SPHALERIT UND Pb—Zn-ERZEN MITTELS DER NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE

T. Tomov, C. Popov, 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 schnelle, empfindliche und genaue Methode zur Bestimmung von Indium mittels der Neutronenaktivierungsanalyse ausgearbeitet. Die Bestrahlung der Proben wurde in Kernreaktor durchgeführt, und die induzierte Aktivität wurde mit Hilfe eines 400Kanal-Scintillations- γ -Spektrometers gemessen. Die Empfindlichkeit und die Genauigkeit der Methode ist vom Mangangehalt der Proben abhängig. Bei 10minütiger Aktivierung mit einem Fluß der thermischen Neutronen von $0,4 \cdot 10^{10} \text{ н cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, und bei dem Gewicht der Probe von $0,1 \text{ g}$ beträgt die Empfindlichkeit der Methode $\sim 10^{-4}\%$ Indium, u. zw. bei geringerem Mangangehalt als $0,1\%$ und der Bestimmungsgenauigkeit von ca 25% .

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Tölgyessy J., Popov C. P., Stefanov G. I., Tomov T. T., *Chem. zvesti* **18**, 48 (1964).
2. Abdulajev A. A. a spol., *Trudy Taškentskoj konferencii po mirnomu ispolzovaniju atomnoj energii II*, 203—208. AN USSR, Taškent 1960.
3. Nesmejanov A. N. (red.), *Polučeniye radioaktivnyh izotopov*. Goschimizdat, Moskva 1954.
4. Salmon L., *Gamma-Ray Spectroscopy*. AERE, Harwell 1959.
5. Hughes D., Schwartz R., *Neutron Cross-Section*, Brookhaven National Laboratory. Upton, New York 1958.
6. Crouthamel G. E., *Applied Gamma-Ray Spectrometry*. Pergamon Press, London 1960.

Do redakcie došlo 23. 1. 1964

Adresa autorov:

Trifon Tomov, Christomil Popov, Georgij Stefanov, 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 Tölgyeszy, C. Sc., Katedra rádiokémie a radiačnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.