

Выбор экстракционного метода очистки объясняется исключительно высокой избирательной способностью хлоридного комплекса галлия извлекаться диэтиловым эфиром [1]. При этом хлорид меди остается в водно-кислотном слое. Степень извлечения галлия после трех последовательно проведенных циклов экстракции составляет в среднем 96% [2]. По данным спектрального анализа, после проведенной экстракции в эфирном слое содержалось минимальное количество меди ~1%.

Для более глубокой очистки галлия от меди и железа применялся метод ионного обмена. Основывался на избирательном поглощении отрицательно заряженного хлоридного комплекса галлия анионитом, переводя примеси в положительно заряженное состояние, можно отделить галлий от меди и железа [3]. Десорбция галлия соляной кислотой с анионита показала, что галлий вымывается количественно, что существенно важно при работе с изотопами.

Задача перевода трехвалентного железа в двухвалентное оказалась непростой, так как такие восстановители, как аскорбиновая кислота, гидроксиламины, гидразин солянокислый, хлористое олово, не дали положительных результатов. И лишь применение порошка металлического серебра в среде соляной кислоты позволило восстановить железо до двухвалентного состояния, тем самым отделить его от галлия на ионообменной смоле. Разделенные изотопы принимались на графитовые и медные мишени приемника. Съем галлия с медных и графитовых пластин осуществлялся механическим способом.

В результате проведенной экспериментальной работы было установлено, что графит является более выгодным материалом приемных пластин по сравнению с медными и обеспечивает возможность экспрессного контроля коэффициента улавливания изотопов, наименьшее загрязнение изотопа медью и простоту операций при химическом выделении. Кроме того, прием разделенного изотопа галлия на медь затрудняет снятие изотопов вследствие образования очень твердого сплава галлия с материалом приемника. Снятый с графита слой изотопа галлия в количестве 3—5 г, содержащий 10% меди и ~1% железа (другие элементы, входящие в состав конструкции материала приемника и разделительной камеры, содержались в количестве на порядок меньше), помещался в фарфоровую чашку и сжигался в муфельной печи с поддувом кислорода при температуре 600—650°С. При этом происходит окисление металлического галлия с образованием устойчивой формы окиси Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для отделения галлия от меди полученную окись растворяли в 6 н. соляной кислоте при медленном нагревании. Раствор отфильтровывали от механических примесей. Фильтрат переносили в делительную воронку и охлаждали. К фильтру добавляли равный объем насыщенного соляной кислотой диэтилового эфира и проводили экстракцию галлия. Эфирный экстракт переносили в фарфоровую чашку, после чего эфир отгоняли на водяной бане. Сухой остаток обрабатывали небольшими порциями 6 н. соляной кислоты до полного растворения и отфильтровывали.

Раствор галлия (6 н. по соляной кислоте) передавали на ионообменную очистку. Восстановление железа проводили взбалтыванием раствора с 3—5 г металлического серебра, пока последний не изменял цвет до светло-зеленого. Затем смесь пропускали через колонку с анионитом АВ-17 в Cl<sup>-</sup> форме. Галлий полностью адсорбировался смолой, а медь и железо проскакивали в фильтрат. Десорбцию галлия проводили 500 мл 0,6 н. соляной кислотой.

Из собранного и очищенного от примесей фильтрата галлий выделяли осаждением аммиаком [4]. Выделенную окись анализировали спектральным методом на содержание примесей меди и железа.

Данные спектрального анализа показали, что образцы галлия, выделенные экстракционно-хроматографическим методом, содержат примесь меди до 0,05%, железа 0,05—0,1%. Повторная ионообменная очистка образцов снижает примесь меди до 0,001%, а железа до 0,01%.

Из вышесказанного можно сделать следующие выводы:

- 1) разработан метод выделения и очистки изотопов галлия с применением экстракции и ионного обмена;
- 2) метод дает возможность получить окись галлия с примесью меди 0,001% и железа 0,01%;
- 3) показана возможность применения экстракционного метода в химии электромагнитного метода разделения изотопов.

Поступило в Редакцию 28/II 1969 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Шарло. Методы аналитической химии. М., «Химия», 1966.
2. Д. Моррисон, Г. Фрейзер. Экстракция в аналитической химии. М., Госхимиздат, 1960.
3. F. Miner, R. De Grazio. Anal. Chem., **37**, No. 8, Part 1, 1071 (1965).
4. И. А. Шека, И. С. Чаус, Т. Т. Митурева. Галлий. Киев, Гостехиздат, 1963.

## Анализ изотопного состава европия и иридия методом поглощения тепловых нейтронов

С. С. ВАСИЛЬЕВ, Л. М. ВЕЛЮС, П. Д. КОРЖ, В. Т. ФОМЕНКО

УДК 539.172.4:53.08:543.52

В работе предлагается метод анализа обогащенных изотопов европия и иридия, основанный на поглощении тепловых нейтронов.

Установка (рис. 1) состоит из ампульного источника нейтронов (Ra- $\alpha$ -Be) с выходом 10<sup>7</sup> нейтр/сек. Толщина парафинового блока замедлителя, равная 9,5 см, выбрана экспериментально с целью получения максимального кадмиевого отношения [1] и согласуется

с результатами работы [2]. Коллимирование нейтронного потока осуществляется с помощью двух кадмиевых диафрагм диаметрами 14 мм на кадмиевом защитном диске и кадмиевой «рубашке» счетчика. Детектором нейтронов служит счетчик типа СНМ-9 с низкой чувствительностью к  $\gamma$ -фону.

В этих условиях доля надкадмиевых нейтронов не превышает 1/13, и сечение поглощения этих нейтро-

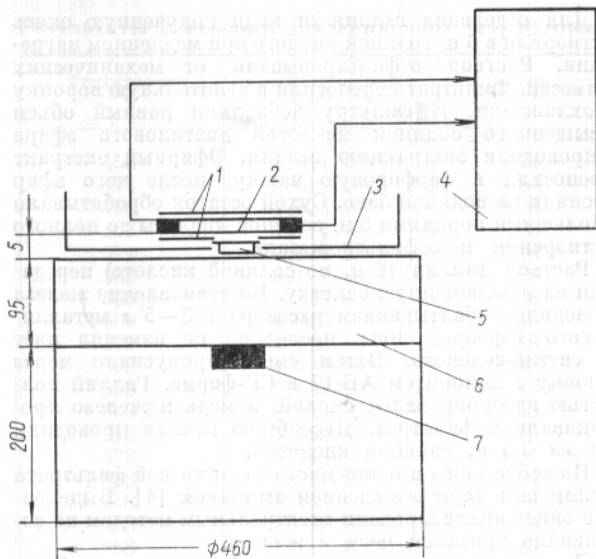


Рис. 1. Схема установки:

1 — кадмиевая «рубашка» счетчика; 2 — детектор медленных нейтронов СММ-9; 3 — кадмиевая защита толщиной 0,8 мм; 4 — регистрирующий прибор ПС-10000; 5 — ювета диаметром 12 мм и высотой 3 мм; 6 — блок парафинового замедлителя; 7 — источник нейтронов.

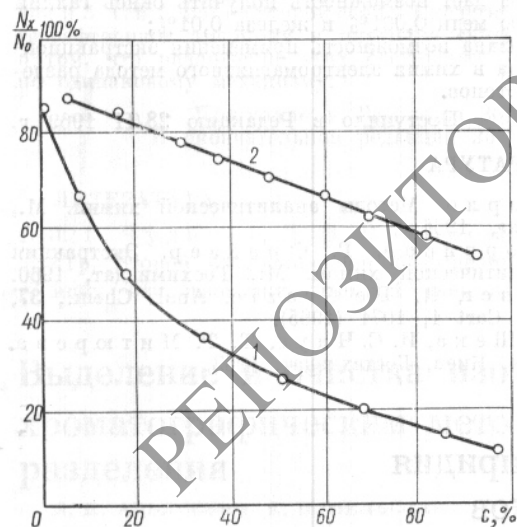


Рис. 2. Градуировочные графики для определения содержания  $\text{Eu}^{151}$  (1) и  $\text{Ir}^{191}$  (2).

нов составляет менее 10 барн [4, 5], поэтому ослабление нейтронного потока происходит главным образом за счет поглощения тепловых нейтронов веществом пробы.

Естественные смеси элементов европия и иридия состоят из двух стабильных изотопов с резко различаю-

щимися сечениями поглощения. Ниже приведены сечения поглощения тепловых нейтронов стабильными изотопами европия и иридия [2, 3]:

Изотопы	$\text{Eu}^{151}$	$\text{Eu}^{153}$	$\text{Ir}^{191}$	$\text{Ir}^{193}$
$\sigma_a$ , барн	$7800 \pm 200$	$440 \pm 25$	$960 \pm 250$	$130 \pm 30$

При построении градуировочных графиков пользовались пробами из обогащенных изотопов европия и иридия. Содержание изотопа с большим сечением поглощения  $\sigma_a$  менялось в пробах в пределах 1,1—98,8% для европия и 5,7—92,7% для иридия. Расчеты показали, что суммарным влиянием химических примесей на уменьшение нейтронного потока можно пренебречь. Поэтому пробы европия и иридия можно рассматривать как бинарные смеси. Тогда интенсивность прошедшего через вещество потока тепловых нейтронов выражается формулой (1)

$$N_x = N_0 \exp \left\{ -\rho h N_A \left( \frac{\sigma_{a1}}{A_1} c_1 + \frac{\sigma_{a2}}{A_2} c_2 \right) \right\}, \quad (1)$$

где  $N_0$  — интенсивность падающего нейтронного потока;  $\rho$  — плотность пробы;  $A_1$  и  $A_2$  — атомные веса изотопов;  $N_A$  — число Авогадро;  $\sigma_{a1}$  и  $\sigma_{a2}$  — атомные сечения поглощения изотопов;  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации изотопов в пробе;  $h$  — толщина просвечиваемого слоя.

Оптимальные навески для европия составили около 100 мг, для иридия — 400 мг (из-за отсутствия такого количества иридия опыты проводились с навесками по 200 мг).

На рис. 2 приведены градуировочные графики для определения  $\text{Eu}^{151}$  и  $\text{Ir}^{191}$ . На оси ординат отложены относительные интенсивности прошедшего через пробу нейтронного потока, на оси абсцисс — концентрации изотопов.

По приведенным графикам можно определить величины концентрационной чувствительности  $S$ :

$$S = \frac{d}{dc} \left( \frac{N_x}{N_0} \right). \quad (2)$$

Эти величины составляют для  $\text{Eu}^{151}$  0,78 и 0,40% при концентрации 0—30 и 30—100% соответственно, для  $\text{Ir}^{191}$  0,20% в интервале концентраций 5,7—92,7%. Фактические стандартные ошибки измерения интенсивностей  $\sigma \frac{N_x}{N_0} 100\%$  получены из опыта, они составляют 0,17%.

Для оценки точности анализа изотопного состава использовалась формула

$$\sigma_c = \frac{\sigma \frac{N_x}{N_0}}{S}, \quad (3)$$

где  $\sigma_c$  — фактическая стандартная ошибка определения концентрации изотопа с большим сечением поглощения тепловых нейтронов.

Абсолютные фактические стандартные ошибки определения концентрации  $\text{Eu}^{151}$  составляют 0,22 и 0,43% при концентрации 0—30 и 30—100% соответственно для  $\text{Ir}^{191}$  — 0,85% при концентрации 5,7—100%. Продолжительность анализа одной пробы 30 мин.

Поступило в Редакцию 26/XI 1968 г.  
В окончательной редакции 17/VII 1969 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Кёртис. Введение в нейтронную физику. М., Атомиздат, 1965.
2. Р. Д. Васильев и др. «Атомная энергия», 15, 200 (1963).
3. И. В. Гордеев, Д. А. Кардашев, А. В. Ма-

- л. Шеев. Ядернофизические константы. М., Атомиздат, 1963.
4. Справочник по ядерной физике. М., Физматгиз, 1963.
5. Н. Н. Шумиловский, Л. В. Мельтцер, А. А. Колмаков. Радиоизотопные методы автоматического контроля состава сложных руд. М., «Энергия», 1964.

## Применение радиоизотопного рентгенофлуоресцентного анализа для определения вещественного состава горных пород и руд в движении

Г. А. ПШЕНИЧНЫЙ, А. П. ОЧКУР, Р. И. ПЛОТНИКОВ, Д. А. ГОГАНОВ

УДК 550.8.08

Как известно, в промышленности очень часто возникает необходимость в непрерывном анализе горных пород, руд и продуктов их переработки, находящихся в движении. Сюда относится прежде всего определение полезных компонентов руд и продуктов их переработки в условиях горнодобывающих и горноперерабатывающих предприятий непосредственно на ленте транспортера. Такой контроль имеет большое экономическое значение, так как позволяет оперативно управлять ходом производственного процесса и оптимизировать его. При решении другой задачи — поиска и разведки рудных месторождений — анализ горных пород и руд, осуществляемый с движущейся автомашины, позволяет заменить малопроизводительную металлотрическую съемку, требующую отбора, обработки и анализа отдельных проб.

В настоящей работе приведены первые результаты по выяснению возможности использования радиоизотопного рентгенофлуоресцентного метода для определения состава горных пород и руд в движении.

Установка для автомобильной рентгенофлуоресцентной съемки состояла из датчика, усилителя, четырехканального гамма-спектрометра и самописца. Питание прибора осуществлялось от аккумуляторов. В датчике помещались: проточный пропорциональный счетчик с окном из лавсана толщиной 20 мм и площадью 120 см<sup>2</sup>, радиоизотопные источники и преусилитель. Проводка счетчика газом производилась от баллона со смесью Ar + 10% CH<sub>4</sub>, питание — от высоковольтных батарей ГВ-400. Радиоизотопные источники устанавливались на одном уровне с окном счетчика на расстоянии 1—2 см от его края. Датчик крепился на амортизаторах, предохранявших его от случайных повреждений, на заднем мосту автомашины или при испытаниях на конвейере непосредственно над лентой транспортера. Среднее расстояние от датчика до поверхности породы составляло 70—80 мм.

На рис. 1 приведена зависимость сигнала  $NK_{\alpha} Fe$  на выходе прибора от расстояния  $H$  между датчиком и исследуемой поверхностью. Выходной сигнал оставался практически неизменным при уменьшении расстояния от 50 до 90 мм, что обеспечило существенное снижение погрешностей, связанных с неровностями исследуемой поверхности.

Использование в установке четырехканального спектрометра и самописца позволяло одновременно определять несколько элементов, что необходимо при анализе сложных многокомпонентных руд.

На рис. 2 показаны результаты автомобильной рентгенофлуоресцентной съемки железа, проведенной

на участке коренных выходов железистых кварцитов. Для возбуждения использовались четыре мишени  $H^3/Zr$  общей активностью 60 мкюри. Этот радиоизотоп, являющийся источником тормозного излучения с энергией 2—12 кэв, эффективно возбуждает  $K$ -серию железа ( $Fe K_{\alpha} = 6,4$  кэв). Измерения проводились при ширине окна спектрометра, соответствующей 1 кэв. Скорость счета для  $Fe_{2}O_{3}$  составляла 200 имп/сек при фоне от кварцевого песка 30 имп/сек. Движение ленты самописца было синхронизовано с движением автомашины, что позволило получить запись содержания железа по профилю в постоянном масштабе, не зависящем от скорости движения автомашины. Полученные при автомобильной съемке результаты соответствуют данным геологического опробования. Некоторое занижение сигнала от узлокальных аномалий при больших скоростях движения автомашины обусловлено инерционностью системы. Оно может быть уменьшено снижением постоянной времени аппаратуры.

На рис. 3 приведены результаты применения рентгенофлуоресцентного метода для непрерывного контроля содержания титана и циркония в рудах на ленте транспортера, сопоставленные с данными лабораторного рентгеноспектрального анализа отдельных проб. Для возбуждения  $K$ -серии титана ( $Ti K_{\alpha} = 4,5$  кэв) и циркония ( $Zr K_{\alpha} = 15,7$  кэв) были применены совместно источники  $Fe^{55}$  (5,9 кэв) и  $Cd^{109}$  (22 кэв).

Активность источника  $Fe^{55}$  составляла 30 мкюри и  $Cd^{109}$  5 мкюри, что обеспечивало скорости счета 60 и 25 имп/сек на 1%  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  соответственно. Определение титана проводилось при пороге дискрими-

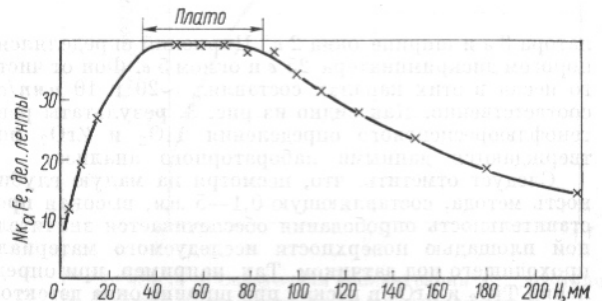


Рис. 1. Зависимость сигнала на выходе прибора от расстояния  $H$  между датчиком и исследуемой поверхностью.