

CN8900264

CNIC-00231

BUGRI-0004

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

中子活化分析法测定岩石和矿物中的痕量金



中国核情报中心

China Nuclear Information Centre

CNIC-00231

BUGRI-0004

中子活化分析法测定岩石和矿物中的痕量金

赵云龙 周素清 梁玉堂

(北京铀矿地质研究所)

中国核情报中心

北京·1988.5

摘 要

本文描述了测定岩石和矿物中痕量金的中子活化分析方法。使用两种预分离富集金的方法,一种方法是用王水分解样品,用活性炭纸浆柱动态吸附金,然后将活性炭在650~700℃的温度下灰化;另一种方法是用王水分解样品,用充炭聚氨酯泡沫塑料柱动态吸附金,然后将充炭泡沫塑料在650℃灰化。灰中的金用中子活化分析法测定。这种方法的探测限是0.004 ng/g,用金标准参考物检验了本方法的准确度,其结果与推荐值很吻合。讨论了仪器中子活化和超热中子活化分析在测金时来自样品中铀裂变产物及 ^{152}Sm 和 ^{152}Eu 的靠近411.8keV γ 射线的干扰及校正方法。

关键词 痕量金 预分离和富集 中子活化分析

DETERMINATION OF TRACE GOLD IN ROCKS AND MINERALS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Zhao Yunlong Zhou Suqing Liang Yutang

(Beijing Uranium Geology Research Institute)

ABSTRACT

The determination of trace gold in rocks and minerals by neutron activation analysis is described. Two methods are used for pre-separating and concentrating the trace gold in geological samples. One of the methods is that the samples are dissolved in aqua regia solution; activated carbon paper pulp filter is used for pre-separating and concentrating trace gold by dynamic absorption method; then the activated carbon containing gold was ashed at 650~700°C. The other method is that the samples are dissolved in aqua regia solution; the polyurethane foam plastic filled with activated carbon is used for pre-separating and concentrating trace gold by dynamic absorption method; then the foam plastic containing gold was ashed at 650°C. The gold in ashes is determined by neutron activation analysis. The detection limit is 0.004ng/g. The accuracy of the method is examined by gold in reference standard material. The results of this method are in good agreement with the recommended value. For analysis of the trace gold by the methods of instrumental neutron activation analysis and epithermal neutron activation analysis, the interference of 411.8 keV γ -ray from ^{152}Sm , ^{152}Eu and fission products of uranium and the correction methods are discussed.

一、引言

岩石和矿物中痕量金的分析在寻找金矿、探索矿床成因、了解金在各种矿物中的分布及进行地球化学理论的研究等方面都是十分重要的。在痕量金的分析方法中，一般有无火焰原子吸收法、光度法（比色法）、化学光谱法、电化学法（极谱法、库仑法、安培滴定法、电泳法等）、动力学方法（催化比色法）、化学发光法。但是，这些方法对小于1ppb金含量的样品分析，其灵敏度和精度都显得不够理想，有些方法在这个含量范围内误差较大，因此本实验室早在1978年就对灵敏度高、准确度和精密度均好的中子活化分析法测定岩石和矿物中的痕量金进行了较深入的研究，并陆续作为例行分析方法。几年来为国内地矿部系统、冶金部系统和核工业部系统的一些单位做了大量的样品分析。实践证明，中子活化分析方法可作为校验各种分析痕量金方法的可靠方法之一。

二、实验原理和方法

^{197}Au 在自然界中具有100%的丰度， ^{197}Au 在核反应堆的中子照射下将发生 $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ 反应，生成的放射性 ^{198}Au 核素的半衰期为2.7d，发射的特征 γ 射线是411.8keV，其特征 γ 射线强度 A 可用下式表示：

$$A = (W/M) \cdot N_A \cdot \rho \cdot B \cdot \sigma_{n, \gamma} \cdot \phi [1 - e^{-\lambda t_1}] e^{-\lambda t_2} \quad \dots\dots (1)$$

式中： W ——金的重量； N_A 为阿伏加德罗常数；

B —— ^{197}Au 的天然丰度（100%）；

ρ ——每次衰变发射特征 γ 射线的几率；

$\sigma_{n, \gamma}$ ——中子活化截面；

ϕ ——照射的中子通量密度[中子/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)]；

λ —— ^{198}Au 的衰变常数；

t_1 ——照射时间；

t_2 ——冷却时间；

M ——金的原子量。

从（1）式可以看出，特征 γ 射线强度与合金的重量是成正比的，因此通过测定特征 γ 射线的强度和实验中的各种参数就可以测出样品中的金含量。但是由于准确测定照射位置的中子通量密度和中子能谱较为困难，又加之有些核参数的不准确性，一般不采用绝对法而采用相对比较法，即把已知含量的金和待测样品在相同的实验条件下进行照射、冷却和测量。

根据（1）式可以得出相对比较法测定金含量的计算公式：

$$Q_{\text{样}} = K \cdot \frac{S_{\text{样}}}{P_{\text{样}}} \quad \dots\dots (2)$$

式中： $K = P_{\text{标}} \cdot Q_{\text{标}} / S_{\text{标}}$ ；

Q ——金的含量（任意含量单位）；

S ——去本底的特征 γ 射线的光电峰面积；

P ——样品重量。

字母脚标，注有标字的为标准样品；注有样字的为待测样品。

我们根据金含量的不同情况和样品的不同类型（岩石或单矿物）分别采用热中子仪器活化分析法、超热中子仪器活化分析法和化学子分离富集中子活化分析法等。本实验室对于样品中金含量在数十个ppb至数千个ppm的岩石和矿物样品（多数为矿物样品）采用热中子仪器活化分析或超热中子仪器活化分析法。对于金含量低于数十个ppb的样品（或测定中需要取大样的样品），则采用化学子分离富集中子活化分析法。

（一）仪器中子活化分析法（包括热中子和超热中子）

仪器中子活化分析法相对化学预分离富集法来说，样品制备和标准制备都较为简单。但在相对比较法的中子活化分析中，二者都需要制备标准，我们实验室采用金标准溶液作为标准，并在实验中使用部分标准参考物作对比。

1. 金标准溶液的制备

用电子微量天平准确称取10.00mg光谱纯的金粉于100mL烧杯中，加入20mL王水及少量的KCl盖上表面皿，于低温电热板上加热溶解，并蒸至小体积，然后移入100mL容量瓶中，用1:1王水溶液稀释至刻度，此溶液浓度为100 μ g/mL。作为贮备液。

2. 样品的制备

将待分析的地质样品粉碎至200目以下，准确称取1g左右样品，装入光谱纯石墨制成的 $\phi 8 \times 10$ 的样品盒内并盖紧；如果是矿物样品，装入 $\phi 6 \times 6$ 的光谱纯石墨盒内，盖紧。装的样品量是几mg至数十mg。

3. 标准样品的制备

每次试验前将光谱纯金制成的贮备液，稀释至所需的浓度，准确称重并滴入装有石墨粉（光谱纯）的石墨盒内，在红外灯干燥箱内烘干后盖紧，标准样品石墨盒的几何尺寸与装样品的石墨盒相一致。

制备好的标准样品和待测样品装入照射铝筒内，送核反应堆内照射。如果要进行超热中子仪器活化分析（为提高测量灵敏度和精确度），则待测样品和标准样品装入壁厚为1.5mm的氯化硼制成的圆柱型盒内，再装入照射铝筒内。

（二）化学预分离富集中子活化分析法

由于有些样品金含量低于数十个ppb，而且金的分布又不均匀，对于这些样品的分析就需要加大取样量，用化学预分离富集中子活化法进行分析。目前用于分离富集金的方法比较多，如有机试剂萃取法、泡沫塑料吸附法、活性炭吸附法、离子交换法、共沉淀法、色层分离法、纤维素薄层法等。我们实验室在早期使用较多的是河南省地质局实验室的王水分解样品，活性炭纸浆柱动态吸附金的方法，目前使用较多的是充炭泡沫柱动态吸附金的方法。

1. 活性炭纸浆柱动态吸附金的方法

该法首先制作活性炭纸浆柱，其方法是，取1000g活性炭磨制成约200目，2%的 NH_4HF_2 溶液浸泡数日，以2%的HCl洗二次，再用倾泻法充分水洗，抽滤烘干备用；取定量滤纸20g，以二次蒸馏水浸泡揉碎，投入近沸的2000mL1%稀盐酸溶液中，搅拌片刻使成絮状，量取1%盐酸纸浆400mL，加入处理过的活性炭2.5g，搅匀，供10个测定使用。玻璃柱的底部放一个多孔塑料滤板，其上铺一小片滤纸，取1%盐酸纸浆20mL，倒入柱中抽气压平。此柱上接布氏漏斗，下接抽滤瓶，以真空泵抽气减压，至成纸浆柱。图1给出了动态吸附金示意图。

待测样品的制备:

取200目以下的样品5~49g,放入100mL的烧杯中(以5g样品为例),以10mL的水润湿样品,加入20mL的王水,盖上表面皿摇匀,在电热器上低温(~70℃)溶解1h,再升温摇动数次,待浓缩至原来体积的一半时取下,趁热用水冲洗表面皿,摇匀,然后通过活性炭纸浆柱,抽气过滤,把酸不溶物分离在布氏漏斗上,再用热的2% NH_4HF_2 溶液清洗柱5~6次,再用热的5%盐酸溶液冲洗后停止抽气,从柱中取出活性炭纸浆饼,放入10mL瓷坩埚,移入马弗炉,于650~700℃灰化1h,取出冷却,活性炭纸浆柱吸附金的回收率在99%以上,为了保证测量几何条件的一致性,加入炭粉搅匀,将处理好的样品装入 $\phi 6 \times 6$ 的光谱纯石墨盒内。

标准样品的制备:

准备分取用光谱纯金粉制成的标准贮备液,以5%的王水稀释到需要的浓度,并二次通过纸浆柱,步骤同制备待测样品一样,使金全部富集在柱中,灰化,并加入同待测样品一样多的炭粉搅匀,装入同样的石墨盒内,一般制成每个盒内的纯金量分别为0.5、1.0、5.0、50.0、100ng的标准样品。

将制备好的标准样品和待测样品装入照射铝筒内,送核反应堆照射。

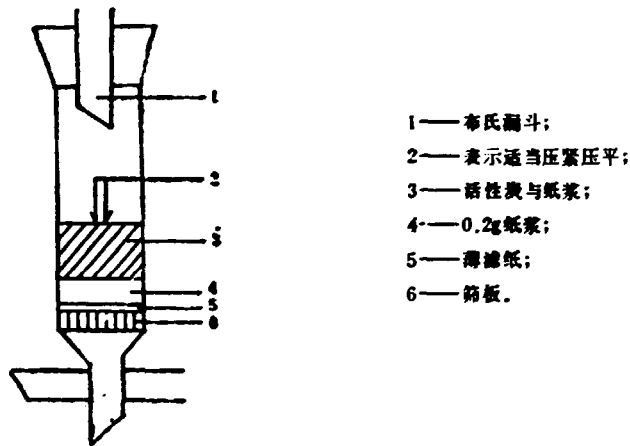


图1 活性炭纸浆柱动态吸附金示意图

2. 充炭泡沫柱动态吸附金法

活性炭纸浆柱动态吸附金法需制备纸浆和制备纸浆柱,灰化所需的时间比较长,目前我们采用聚氨酯泡沫塑料作为吸附柱,内充填活性炭制成的复合吸附剂——充炭泡沫塑料,可以方便地装柱,聚氨酯泡沫具有多孔结构的特点,它犹如一个巨大的网格,活性炭粒深深的穿透到泡沫塑料的内部,有效地增加了吸附程度。这样一来可以得到较高的回收率,而且在电炉上加热几分钟就可使泡沫塑料熔化,挥发,剩下少量疏松的炭粒,送进马弗炉内进行灰化,这样灰化十分迅速。这种方法既减少了有害气体的产生,操作又十分方便。此富集方法很容易与中子活化分析方法结合。

充炭泡沫塑料的制备:

经过处理的聚氨酯泡沫塑料切成 $\phi 25 \times 20\text{mm}$ 的圆块放入处理好的活性炭中,加入去离子水并用玻璃棒反复搅动泡沫塑料,使活性炭均匀进入泡沫塑料的孔内,取出后用去离子水冲洗净在泡沫塑料表面上的活性炭即可使用。

待测样品的制备:

称取200目的地质样品10g于瓷皿中,放入马弗炉逐渐升温至550℃,灼烧1h,除去硫和有机物,冷却后转入250mL烧杯中,用玻璃棒压碎结块,加入新配制的1:1王水100mL,盖上面皿加热至沸腾,经过约30~40min的焙矿(经常搅动样品以防止底部结块),吹洗并移去表面皿,蒸至20mL左右,用大约50℃的温热水稀释至200mL,搅拌均匀,待澄清后抽滤。溶液通过装填有充炭泡沫塑料的抽滤装置(见图2),流速为8mL/min.,抽干后以温热的5% HCl 溶液洗净烧杯,多次洗涤残渣,除去布氏漏斗,并以温热的5% HCl 溶液洗涤充炭泡沫塑料三次,用蒸馏水洗涤数次,并加大抽气量抽干水分。取出充炭泡沫塑料和滤纸片放入30mL的瓷坩埚中,将滤纸片盖在上面,在通风橱里电热板上进行炭化,几分钟后泡沫塑料熔化、挥发、燃烧、逸去。再将坩埚放入预先升温至300℃的马弗炉里,继续升温至650℃灰化炭粒,冷却后收集灰分(约10mg左右)装入 $\phi 6 \times 6$ mm的石墨盒里。

标准样品的制备:

准确分取用光谱纯金粉制成的标准贮备液,用1:1王水稀释至所需的浓度,并使标准溶液通过装填有充炭泡沫塑料的抽滤装置,步骤同制备待测样品相同,使金全部富集在柱中并灰化。然后加入同待测样品一样多的炭粉,搅匀,装入同待测样品一样的石墨盒内。制成的标准样品含量与待测样品的范围大体相同。

把制备好的待测样品和标准样品装入照射铝筒内,待送核反应堆照射。

特别应当提及的一个重要问题是在制备待测样品和标准样品过程中要严格防止样品沾污,为此,用超纯试剂和王水清洗玻璃器皿,并在洁净的实验室内操作。

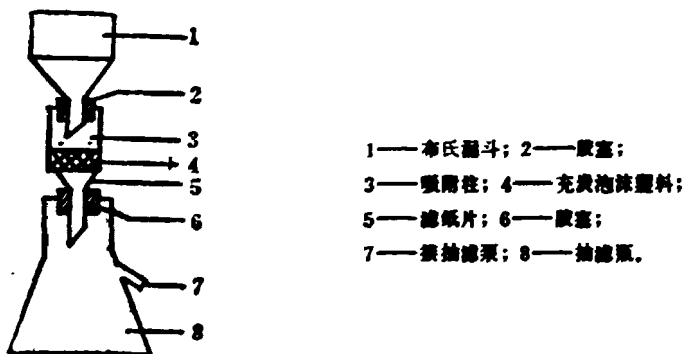


图2 充炭泡沫塑料柱动态吸附金抽滤装置

三、样品的中子照射和测量

待测样品是在中国原子能科学研究院重水反应堆里照射。制备好的待测样品和标准样品封在铝制照射罐内,待测样品照射的中子通量是 $3 \sim 8 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$,照射时间为 $3 \sim 10 \text{ h}$ (超热中子活化分析照射时间为24h左右),视样品中的金含量而定。照射过的样品中,钠等沾污元素产生的放射性都减少了,所以一般冷却1~4d后进行测量。

实验用相对效率为28%的Ge(Li)半导体探测器或用相对效率为33%的高纯锗半导体探测器连接IN-90可编程多道分析器组成的自动 γ 射线谱仪,该谱仪对 ^{60}Co 的1332keV γ 射线

的能量分辨率为2.0keV (高纯锗探测器为1.85keV)。

$^{107}\text{Au} (n, \gamma) ^{108}\text{Au}$ 反应生成的 ^{108}Au 核素半衰期为2.7d, 发射的特征 γ 射线是411.8 keV, 测定样品和标准样品的411.8keV γ 射线的净峰面积, 通过式(2)就可定出金含量。

样品的测量、能量刻度、找峰、确定峰位并转换成能量, 光电峰去本底的净面积, 干扰修正及误差计算等整个过程均在可编程多道分析器上由计算机自动进行。在本实验室开发的软件控制下, 向计算机输入样品重量等参数, 计算机输出设备可直接输出样品中以ppb为单位的金含量。

地质样品中金含量的差别很大, 为了保证分析质量的可靠准确, 对实验条件做了严格的选择:

A. 为了检验本实验方法对含量差别很大时的线性关系, 实验中采用金标准溶液进行了验证, 结果如图3所示。图3表明, 所选的纯金量在0.1 μg 至10 μg 范围内具有很好的线性关系。

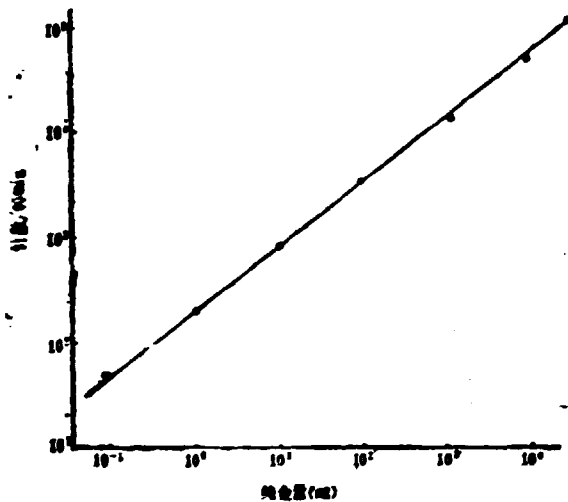


图3 纯金量与 ^{108}Au 特征 γ 射线光电峰净峰面积的线性关系

B. 王水浓度的选择: 在四个100mL的烧杯中, 均移取2mL的1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的金标准样品工作液, 分别加入浓度为5%、10%、15%和20%的王水溶液 100mL, 经过抽滤后将泡沫塑料置于瓷坩锅内灰化, 并制成8%的HCl溶液。用ICP光量计测定, 结果列于表1。

表1 王水浓度的影响

王水浓度 (%)	5	10	15	20
测定值 (ng/mL)	19.85	20.10	19.73	18.05

从表1数据可看出, 王水浓度在5~15%范围内, 测定值与加入值(20ng/mL)很相近, 这说明在此浓度范围内, 金无明显丢失。本工作王水的浓度选择为10%。

C. 抽滤速度的选择: 抽滤速度的快慢对金的丢失有比较大的影响, 流速太快, 溶液容易穿透残渣进入泡沫塑料, 灰化时间增长, 灰分增多; 流速太慢, 影响工作效率, 因此我们

对抽滤速度进行了实验。用每毫升含1 μ g的金溶液做实验。用ICP光谱计测量。结果列于表2。

表2 抽滤速度的影响

抽滤速度 (mL/min)	4.5	8.3	10.4	13.0	16.0
测定结果 (pg/mL)	0.989	0.984	0.992	0.689	0.662

从表2中可以看出,若流速控制在10.4ml/min以下,不会有明显丢失。为了确保金无损失的回收,我们选取抽滤速度为6.0~8.0mL/min。

D.金的回收试验:在三个200mL烧杯中分别加入不同量的金,控制王水浓度在10%,总体积为100mL,用充炭泡沫塑料吸附柱吸附,用中子活化分析法测定的金的回收率,结果列于表3。

表3 充炭泡沫塑料吸附金的回收率

加入金量 (ng)	测得金量 (ng)	回收率 (%)
1000	1020	102
103.4	102.2	98.8
9.58	8.99	93.8

E.能谱测量时间的选择:根据各样品中金含量的不同,选择的测量时间一般为600~3600s。由于化学分离富集样品干扰核素少,在某些样品的测量中,冷却时间短些不影响数据的质量,但可提高灵敏度,因此对化学预分离富集样品冷却时间一般为1d。而其他样品冷却时间为2~4d。

四、结果与讨论

本实验室多年来为兄弟单位做了大量的金分析工作,分析较多的矿物是石英、磁铁矿、黄铁矿、毒砂、云母、萤石、橄榄石等;岩石以花岗岩、灰岩、超基性岩、基性岩为多。在化学光谱法广泛应用于地化样品中金的测定之前,本实验室的方法曾检验过化学光谱法的准确度和精度。结果表明,在化学光谱法灵敏度范围内,两种方法的结果是符合的。表4列出了两种方法的测定结果。

表4 中子活化法与化学光谱法的测定结果

样品编号	化学光谱法 (ppb)	中子活化分析法 (ppb)
1	0.3	0.28 \pm 0.01
2	0.7	0.60 \pm 0.01
3	1.0	1.00 \pm 0.01
4	1.2	1.70 \pm 0.01
5	2.0	3.00 \pm 0.03
6	3.0	3.30 \pm 0.03
7	5.3	4.80 \pm 0.04

我们用充炭泡沫塑料吸附法对地矿部提供的标准样品进行了分析, 其结果列于表5。

表5 部分地质样品的分析结果 (ppb)

样品编号	本 法 测 定 值		推 荐 值	相对偏差 (%)
GAu-7	87.1	87.0	87.0	-0.06
GAu-4	35.5	36.0	36.0	-0.69
1 ^o	41.0	54.0	50.0	3.0
2 ^o	2.4	2.2	2.5	-8.0
3 ^o	4.8	5.2	5.0	0

从上表的结果看, 方法的准确度是令人满意的。

中子活化分析法测定地质样品中金的误差是随样品不同而有所差异。在仪器中子活化分析(包括超热中子仪器活化分析)中分析误差较化学预分离富集为大, 从我们过去大量的例行分析结果看, 误差一般为3~5%; 金含量在ppm量级时, 误差可小至1%。

地质样品中, 金经过化学子富集分离后, 明显地提高了方法的灵敏度, 其探测下限为0.004ng/g; 如果工作需要, 适当纯化试剂和材料, 可加长照射时间和测量时间, 该法的灵敏度还可成数量级的提高。

在实验中, 灰化时间不宜过长, 因为金的回收率随灰化温度的升高而降低。从我们的实验结果发现, 灰化温度一般不应超过600°C, 灰化时间不超过1h为宜。

在仪器中子活化分析金时, 也存在着核素干扰, 其中最重要的是样品中含有铀, 铀在核反应堆照射下发生裂变, 裂变产物发射的γ射线在410.0keV~413.3keV的核素有17个, 其中寿命较长的有¹⁴⁷Nd、¹⁷⁷Lu、⁹⁹Mo、^{166m}Ho、¹²⁷Sb、¹⁶⁷Eu、^{110m}Pd、¹⁰⁰Pd、^{166m}Rh等。地质样品中都或多或少的含有铀。因此, 在每个样品包装罐中也加入铀的标准样品, 在测量中用铀含量等效干扰411.8keV γ射线的强度加以校正。另外, 由(n, γ)反应产生的¹⁵³Sm和¹⁵²Eu核素也分别发射411.5keV和411.1keV的γ射线, 对¹⁹⁸Au的411.8keV γ射线产生干扰, 实验中我们加入第二标准即Sm和Eu标准, 在测量中, 测定¹⁵³Sm的103keV γ射线的强度和103keV γ射线对411.5keV γ射线的比值以及测定¹⁵²Eu的1408KeV射线强度和1408keV γ射线对411.1keV γ射线的比值进行了校正, 保证了数据的可靠性。

中子活化分析是一种核分析技术, 不管金处于什么状态, 它的核特性是不变的。因此, 它是测定总体金的可靠方法。实践证明, 到目前为止, 它是分析金的最灵敏、最可靠的方法, 是检查其它分析方法可信性的重要手段。

参 考 文 献

- [1] 陈绍仁, 化学光谱法测定地质样品中的痕量金, 河南省地质局实验室报告, 1979。
- [2] 黄志章等, 中子活化法测定微量金在铀矿床研究和综合评价中的意义, 《核技术》1984年第4期第25页。
- [3] E.D.Wood et al., Activation Analysis in Geochem. and Cosmochem. 318, (1971)。

P.O.Box 2103

Beijing, China

China Nuclear Information Centre