

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)



Научный совет по аналитическим  
методам

Ядерно-физические методы

Инструкция №216-Х/ЯФ

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В РУДАХ,  
ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Методика III категории

Москва  
1985

№ 216-Х/ЯФ

РАЗРАБОТАНА: Всесоюзным научно-исследовательским институтом  
минерального сырья (ВИМС)

ИСПОЛНИТЕЛИ: М.Б.Ширяева, канд. г.-м. наук ; Л.Н.Любимова, канд.  
хим. наук ; Ю.П.Салмин ; К.Н.Рюмина ; М.А.Татаркин ;  
Н.А.Левина.

ПРЕДСТАВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ: Научным советом по аналитическим  
методам при ВИМСе (протокол № 43  
от 14.XI.83)

Председатель НСАМ	Г.В.Остроумов
Председатель секции ядерно-физических методов	А.Л.Якубович
Ученый секретарь НСАМ	Р.С.Фридман

УТВЕРЖДЕНА: Всесоюзным научно-исследовательским институтом  
минерального сырья "ДС" МД 1985 г.

Зам.директора Г.В.Остроумов

СОГЛАСОВАНО: Зам.начальника Техниче-  
ского управления  
Мин geo СССР

И.И.Малков

Инструкция составлена и аттестована в соответствии с  
ОСТ 41-08-205-81 "Управление качеством аналитической работы.  
Порядок и содержание работы по аттестации методик количествен-  
ного анализа минерального сырья".

## НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В РУДАХ, ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

### Назначение и область применения методики

Методика предназначена для определения  $2 \cdot 10^{-7}$  -  $1 \cdot 10^{-2}\%$  рения в медных, медно-молибденовых, медно-магнетитовых рудах, силикатных горных породах, силикатных минералах и молибденитах. Определению рения мешает золото, если его содержание более чем в 1000 раз превышает содержание рения.

### Сущность методики анализа

Нейтронно-активационный метод определения рения заключается в образовании под действием тепловых нейтронов ядерного реактора радионуклида  $^{186}\text{Re}$  ( $T_{1/2} = 90$  ч) из стабильного нуклида  $^{185}\text{Re}$ , его радиохимическом выделении и измерении интенсивности гамма-излучения  $^{186}\text{Re}$  с энергией гамма-квантов  $137$  кэВ.

Пробы и образцы сравнения, упакованные в алюминиевую фольгу, облучают в потоке тепловых нейтронов  $1,2 \cdot 10^{13}$  н/( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ) в течение 22 час. Продолжительность "остывания" составляет не менее трех суток.

Определению рения мешают радионуклиды, энергия гамма-квантов которых близка к  $137$  кэВ, а именно:  $^{75}\text{Se}$  ( $136$  кэВ);  $^{99}\text{Mo} +$   $^{99m}\text{Tc}$  ( $140$  кэВ)\*;  $^{175}\text{Yb}$  ( $138$  кэВ);  $^{181}\text{Hf}$  ( $137$  кэВ);  $^{193}\text{Os}$  ( $139$  кэВ).

Мешает также комптоновский фон от более жесткого гамма-излучения радионуклидов  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{74}\text{As}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{233}\text{Ra}$ .

Для устранения мешающего влияния указанных элементов выполняют радиохимическое выделение рения.

После разложения пробы на стадии отделения гидроксидов рений отделяется от  $\text{Sc}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Pa}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Hf}$  и части (25-30%)  $\text{Ru}$  и  $\text{Os}$ .

От  $\text{As}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Mo} + \text{Tc}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Au}$  рений отделяют экстракцией метилэтилкетоном из 5 М раствора  $\text{NaOH}$ . Для увеличения селективности отделения экстракт промывают два раза 5 М раствором  $\text{NaOH}$ . Только при очень больших содержаниях этих элемен-

\* Радионуклид  $^{99}\text{Mo}$  образуется из  $^{98}\text{Mo}$  при радиационном захвате, а также при делении урана.

тов в пробе (  $C_{Re}:C_{Os} = 1:10^2$  ;  $C_{Re}:C_{Au} = 1:10^2$  ;  $C_{Re}:C_{Se} = 1:6 \cdot 10^3$  ;  $C_{Re}:C_{As} = 1:10^5$  ;  $C_{Re}:C_{Ru} = 1:10^6$  ;  $C_{Re}:C_{Mo} = 1:10^7$  ) счи мешают определению рения.

При анализе силикатных горных пород и силикатных минералов, а также медно-молибденовых руд мешающим влиянием мышьяка, селена, рутения и осмия можно пренебречь, так как их содержание, как правило, не превышает предельно допустимого.

Если содержание золота в пробе в 100 раз больше содержания рения, экстрагируют золото 30%-ным раствором трибутилфосфата в толуоле из 1 М раствора азотной кислоты. После дополнительной экстракции рений можно определять в пробе в присутствии даже 1000-кратного количества золота. При экстракции кроме золота отделяются также осмий, мышьяк, селен и рутений: их содержание во фракции рения уменьшается на 2-3 порядка.

При анализе молибденитов и молибденсодержащих руд соизмеримые с рением количества технеция (продукт распада  $^{99}\text{Mo}$ ) переходят в экстракт и мешают его определению. Поэтому после экстракции рения метилэтилкетоном реэкстракти выдерживают перед измерением в течение трех дней для распада  $^{99m}\text{Tc}$ .

Пробы разлагают сплавлением с пероксидом натрия. Образцы сравнения анализируют аналогично пробам. Радиохимический "выход" рения составляет  $90 \pm 2\%$  (при дополнительной экстракции  $80 \pm 5\%$ ). Навеска пробы обычно составляет 100 мг.

#### Средства измерения

##### 1. Гамма-спектрометр, собранный из следующих блоков:

а) полупроводниковый детектор ДГДК или другого типа с чувствительной поверхностью не менее 40  $\text{мм}^2$  и разрешением не хуже 3,2 кэВ по энергии 1332 кэВ  $^{60}\text{Co}$ ;

б) многоканальный анализатор АИ-256, АИ-1024, АИ-4096, УНО-4096 или другого типа, имеющий не менее 256 каналов;

в) спектрометрический усилитель СЭС2-03, ВУС-2 или другого типа с аналогичными параметрами.

##### 2. Весы аналитические с точностью взвешивания не хуже 0,1 мг.

Весы поверяют один раз в два года.

3. Стандартные образцы с установленным содержанием рения  $10^{-8} - 10^{-5}\%$ .

Аппаратура и принадлежности

1. Дозиметр ДРГ-3 или СРП.
2. Набор образцовых спектрометрических гамма-источников ОСГИ-6.
3. Контейнеры свинцовые КП-10 или КП-12,6.
4. Пеналы алюминиевые для проб. Пеналы изготавливают в соответствии с требованиями службы реактора.
5. Бокс разборный 6К-НЖ, 6К-СТ или другого типа.
6. Делительные воронки на 100 мл.
7. Фольга алюминиевая толщиной не менее 0,015 мм.

Реактивы

1. Азотная кислота  $d = 1,40$  ч.д.а., ГОСТ 4461-77.
2. Натрия гидроксид, 5 М раствор. Навеску 200 г гидроксида натрия (ГОСТ 4328-66) х.ч. или ч.д.а. растворяют в 500 мл воды и после остывания разбавляют водой до 1 л.
3. Натрия пероксид х.ч. или ч.д.а., ТУ 6-09-2706-79.
4. Натрий хлористый, 1%-й раствор. Навеску 10 г хлористого натрия х.ч. или ч.д.а. (ГОСТ 4233-77) растворяют в 1 л воды.
5. Метилэтилкетон х.ч. или ч.д.а., ТУ 6-09-782-75.
6. Спирт этиловый.
7. Углерод четыреххлористый ч.д.а., ГОСТ 20288-77.
8. Смесь трибутилфосфата (ТБФ) с толуолом в отношении 1:2. Смешивают 250 мл ТБФ х.ч. или ч.д.а. (ТУ 6-09-06-121-77) с 500 мл толуола (ГОСТ 5789-76).

Подготовка и выполнение анализа

1. Подготовка и облучение проб  
Навеску пробы или стандартного образца 0,1 г запечатывают в пакетик из алюминиевой фольги (предварительно протертой спиртом), нумеруют и помещают в контейнер. В один контейнер обычно закладывают 20-25 проб и три навески стандартного образца.

Контейнер с пробами облучают в ядерном реакторе в потоке нейтронов  $1,2 \cdot 10^{13} \text{ н}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$  в течение 22 ч. Продолжительность остывания облученных проб составляет от трех до пяти суток.

### Радиохимическое выделение рения

Пробу количественно переносят из алюминиевой фольги в железный тигель, прибавляют 5 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и сплавляют при 650-700°C до получения однородного расплава (приблизительно 2 мин.). Остывший сплав выщелачивают водой (70 мл), переносят в стакан на 400 мл, добавляют 5-6 капель спирта, кипятят 3-5 мин и фильтруют через фильтр с белой лентой диаметром 11 см. Стакан и осадок на фильтре промывают 3-4 раза 1%-ным горячим раствором хлористого натрия. Осадок гидроксидов отбрасывают. Фильтрат упаривают до 15 мл (метка на стакане) и переносят в делительную воронку. Стакан обмывают водой (10 мл) и присоединяют к фильтрату в делительной воронке. Приливают цилиндром 12 мл метилэтилкетона и экстрагируют рений в течение 2 мин. После расслоения фаз водный слой отбрасывают, а органический промывают два раза по 5 мл 5 М раствора  $\text{NaOH}$ . Промывные воды отбрасывают. К органическому слою в делительной воронке прибавляют 12 мл четыреххлористого углерода, перемешивают, приливают 12 мл воды и реэкстрагируют рений в течение 2 мин. После расслоения фаз органический слой отбрасывают, а реэкстракт сливают в стакан на 250 мл\*. Если в пробе содержится технеций, то для распада  $^{99m}\text{Tc}$  реэкстракт перед измерением выдерживают в течение 3 суток.

### 3. Дополнительное отделение рения от золота

Если в реэкстракте содержится золото в количестве, мешающем определению рения, то для отделения золота реэкстракт вновь переносят в делительную воронку, в стакан, в котором был реэкстракт, наливают 1,5 мл азотной кислоты с 1,40, обмывают стенки стакана водой (2-3 мл) и присоединяют к реэкстракту в делительной воронке. Объем раствора не должен превышать 15 мл. В делительную воронку приливают равное количество смеси ТБФ с толуолом и экстрагируют золото в течение 2 мин. После расслоения фаз водный слой сливают в стакан на 250 мл.

### 4. Подготовка измерительной аппаратуры

Для уменьшения натурального фона и для безопасной работы блок детектирования помещают в свинцовую защиту толщиной не менее 5 см. Для предотвращения радиоактивного

\* Все стаканы для реэкстрактов одной партии должны быть одинакового размера.

загрязнения детектор закрывают лавсановой или полиэтиленовой пленкой.

После подачи питающих напряжений и проверки работоспособности в соответствии с инструкцией по эксплуатации гамма-спектрометр настраивают на измерение аналитического пика  $^{186}\text{Re}$  (137 кэВ) таким образом, чтобы на полный пик приходилось 5-7 каналов\*.

Проверяют чистоту блока детектирования по интенсивности и спектральному составу натурального фона, который измеряют в течение не менее 2000 с. При необходимости блок детектирования очищают от радиоактивных загрязнений, протирая его спиртом или заменяя защитную пленку.

##### 5. Измерение на гамма-спектрометре

Перед началом измерений определяют интенсивность натурального фона и его спектр.

Интенсивность гамма-излучения проб и стандартных образцов измеряют в одинаковых геометрических условиях, то есть, при одинаковых расстояниях от детектора до стакана, размерах и форме стаканов, количестве раствора в стакане и пр. Предварительно устанавливают такое расстояние от детектора, чтобы была исключена перегрузка спектрометра. По интесиметру загрузка не должна превышать 3000 имп/с. По индикатору "мертвого" времени его доля не должна превышать 15%.

Серию измерений начинают и заканчивают измерением гамма-излучения стандартного образца (три навески).

Продолжительность измерения для проб с минимальными содержаниями рения составляет 2000 с. Для проб с большими содержаниями она может быть уменьшена, но при этом в пике должно быть не менее  $10^3$  импульсов (для уменьшения статистической погрешности).

Пример. Если при измерениях используется детектор с чувствительной поверхностью  $50 \text{ mm}^2$  (ДДК-50), то через неделю после облучения пробы, содержащие не более  $5 \cdot 10^{-3}\%$  рения, измеряют непосредственно на поверхности детектора, а пробы с большими содержаниями устанавливают на некотором расстоянии над поверхностью детектора. Продолжительность измерений для проб, содержащих  $n \cdot 10^{-6}\%$  рения, составляет

\* При этом используют реперы из набора ОСГИ-6.

2000 с ; содержащих от  $n \cdot 10^{-5}$  до  $n \cdot 10^{-4}$  % - 500-1000 с ; содержащих большие количества - 200-500 с .

При измерениях следует контролировать уровень помех , выводя на осциллограф участок спектра вблизи аналитического пика . Основные возможные помехи -  $^{99m}Tc$  и  $^{198}Au$  , а также  $^{191}Os$  .

При анализе молибденовых и урановых руд трехдневная выдержка проб после радиохимического выделения рения может оказаться недостаточной . Дополнительное время выдержки , необходимое для распада  $^{99m}Tc$  ( $T_{1/2} = 6$  час) , устанавливают из расчета , что активность  $^{99m}Tc$  ежесуточно уменьшается в 16 раз . Присутствие  $^{99m}Tc$  контролируют по его фотопику 140 кэВ , который в зависимости от соотношения  $^{186}Re$  и  $^{99m}Tc$  , разрешения и загрузки спектрометра может не разделяться с аналитическим пиком . Наличие  $^{198}Au$  контролируют по фотопику 412 кэВ , увеличивающему фон в области аналитического пика  $^{186}Re$  , а  $^{191}Os$  - по фотопику 129 кэВ . Если  $^{198}Au$  и  $^{191}Os$  мешают определению рения , их отделяют экстракцией ТБФ .

#### 6. Вычисление результатов анализа .

В каждом полученном спектре после идентификации пиков находят границы аналитического пика . Используя от двух до пяти каналов слева и справа от границ пика , находят среднее значение фона в расчете на один канал . Умножая эту величину на число каналов , приходящихся на аналитический пик , находят значение фона под пиком №п . Число импульсов (N) , зарегистрированных на участке спектра , соответствующем фотопику  $^{186}Re$  , находят как сумму отсчетов в каналах пика за вычетом №п . Значение N для трех навесок стандартного образца (измеренных по два раза) усредняют .

Содержание рения в пробе Сп вычисляют по формуле :

$$C_p = \frac{N_p \cdot t_{co} \cdot m_{co}}{N_{co} \cdot t_p \cdot m_p} \cdot C_{co} ,$$

где  $N_p$  и  $N_{co}$  - число импульсов , зарегистрированных на участке спектра , соответствующем фотопику  $^{186}Re$  , для анализируемой пробы и для стандартного образца ;

$t_p$  и  $t_{co}$  - продолжительность измерения для пробы и для стандартного образца ;

$m_p$  и  $m_{co}$  - навески пробы и стандартного образца ;

$C_{co}$  - содержание рения в стандартном образце , % .

Содержание рения в анализируемых образцах и в образцах сравнения не должно различаться более чем в  $10^3$  раз.

Если в какой-либо пробе выделить пик на фоне невозможno или если  $3\sqrt{N_{\Phi}} > N_p$ , оценивают наибольшее содержание рения ( $\mathcal{L}$ ), которое в данной пробе определить невозможno, по формуле:

$$\mathcal{L} = \frac{3\sqrt{N_{\Phi}} \cdot t_{co} \cdot m_{co}}{N_{co} \cdot t_n \cdot m_p} \cdot C_{co}$$

В результатах анализа в этом случае указывают, что  $C_p \leq \mathcal{L}$ .

Численные значения показателя точности результатов анализа и категория анализа

В табл. I приведены допустимые относительные среднеквадратические отклонения<sup>4</sup> ( $\sigma_{\Phi, \gamma}$ ), относительные среднеквадратические отклонения, полученные авторами инструкции ( $\sigma_{\Sigma, \gamma}$ ), запас точности ( $\mathcal{L} = \sigma_{\Phi, \gamma} / \sigma_{\Sigma, \gamma}$ ) и категория анализа<sup>4</sup>.

Таблица I

Допустимые и фактические среднеквадратические отклонения, запас точности и категория анализа

Интервал содержаний, %	Относительное среднеквадратическое отклонение, %	Запас точности		Категория анализа
		допустимое	фактическое	
	$\sigma_{\Phi, \gamma}$	$\sigma_{\Sigma, \gamma}$	$\mathcal{L}$	
0,0050-0,0099	(16)	12	1,3	III
0,0020-0,0049	16	14	1,1	III
0,0010-0,0019	18	15	1,2	III
0,00050-0,00099	20	16	1,25	III
0,00020-0,00049	22	17,5	1,3	III
0,000050-0,00019	25	20	1,25	III
0,000020-0,000049	30	22	1,4	III
0,000005-0,000019	(30)	25	1,2	III
0,000002-0,0000049	(30)	28	1,1	III
0,0000005-0,0000019	(30)	30	1,0	III
0,0000002-0,00000049	(30)	30	1,0	III

Общие требования для обеспечения точности результатов анализа

Для получения точных результатов необходимо тщательно соблюдать условия анализа, изложенные в инструкции.

## Техника безопасности

При работе с радиоактивными веществами следует руководствоваться общепринятыми правилами<sup>3</sup>.

Перевозить облученные пробы от реактора в лабораторию следует в свинцовых контейнерах в соответствии с требованиями Ш транспортной категории<sup>5</sup>. Разбирать контейнеры с пробами следует в лаборатории П класса, пользуясь при этом боксами<sup>6</sup>.

Радиохимическое выделение рения можно выполнять в лаборатории Ш класса. Измерять гамма-излучение выделенных фракций можно в лаборатории Ш класса. Собирать, утилизировать и передавать на захоронение радиоактивные вещества следует в лаборатории П или Ш класса.

При использовании аппаратуры, находящейся под высоким напряжением, следует соблюдать соответствующие правила техники безопасности<sup>6</sup>. Все приборы должны быть надежно заземлены.

## Литература

1. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М., Наука, 1974.
2. Джелепов В.С., Кокшарова С.Ф. Гамма-кванты изотопов, применяемых в нейтронно-активационном анализе. М., Атомиздат, 1974.
3. Нормы радиационной безопасности НРБ-76 и основные санитарные правила ОСП-72/80. М., Энергоиздат, 1981.
4. ОСТ 41-08-212-82 Управление качеством аналитической работы. Классификация методов анализа минерального сырья по точности результатов".
5. Правила безопасности при транспортировке радиоактивных веществ. М., Атомиздат, 1973.
6. Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей. М., Атомиздат, 1975.

\* Активность ориентировочно определяют радиометром.

Инструкция № 216-Х/АФ

Заказ № 96. Л-72323. Подписано к печати 04.06.85г.  
Объем 0,6 уч.-изд.л. Тираж 650

Ротапринт ОСП ВМСа

Классификация методов анализа минерального сырья по  
точности результатов (ОСТ 41-08-212-82)

Вид анализа	Категория точности анализа	Характеристика категории	Коэффициент $\Theta$ к допустимому среднеквадратическому отклонению	Запас точности метода анализа $Z$
Количественный анализ	I	Анализ, среднеквадратическое отклонение результатов которого должно быть в три раза меньше допустимого для методов III категории	0,33	$Z \geq 3$
	II	Анализ, среднеквадратическое отклонение результатов которого должно быть в два раза меньше допустимого для методов III категории	0,5	$2 \leq Z < 3$
	III	Анализ, среднеквадратическое отклонение результатов которого не должно превышать допустимых среднеквадратических отклонений	I	$I \leq Z < 2$
	IV	Анализ, относительное среднеквадратическое отклонение результатов которого может превышать допустимое для методов III категории в два раза, но составлять не более 30%	2	$0,5 \leq Z < I$
Полуколичественный анализ	У	Анализ, относительное среднеквадратическое отклонение результатов которого больше 30%. Воспроизводимость определения не менее четырех цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%	-	-

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ТОЧНОСТИ ПОЛНОГО  
АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ (ОСТ 41-08-212-82)

1. Требования, предъявляемые к точности полного анализа горных пород и минералов при определении отдельных компонентов методами III категории:

сумма компонентов должна составлять  $99,5 \pm 1,5\%$ , если определены все компоненты при содержании каждого выше  $0,1\%$ ;

сумма компонентов должна составлять  $99,9 \pm 1,5\%$ , если определены все компоненты при содержании каждого выше  $0,01\%$ .

2. Требования, предъявляемые к точности полного анализа горных пород и минералов с повышенной точностью при определении главных (более 5%) компонентов методами I и II категории, остальных компонентов – методами III категории:

сумма компонентов должна составлять  $99,5 \pm 0,8\%$ , если определены все компоненты при содержании каждого выше  $0,1\%$ ;

сумма компонентов должна составлять  $99,9 \pm 0,8\%$ , если определены все компоненты при содержании каждого выше  $0,01\%$ .