

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



Научный совет по аналитическим
методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 148—ЯФ

ВОЛЬФРАМ

Москва
1977

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАИ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Ядерно-физические методы
Инструкция № 148—ЯФ

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ВОЛЬФРАМА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ
С ОБЛУЧЕНИЕМ ПРОБ В ПОТОКЕ НЕЙТРОНОВ
ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА И С РАДИОХИМИЧЕСКИМ
ВЫДЕЛЕНИЕМ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва, 1977

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964г. инструкция № 148-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - Ш категория. (Протокол № 28 от 19 января 1976г.)

Председатель НСАМ -

Г.В.Остроумов

Председатель секции
ядерно-физических методов

А.Л. Якубович

Ученый секретарь

Р.С. Фридман

Инструкция № 148-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 28 от 19 января 1976г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 ноября 1977 г.

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ С ОБЛУЧЕНИЕМ ПРОБ В ПОТОКЕ НЕЙТРОНОВ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА И С РАДИОХИМИЧЕСКИМ ВЫДЕЛЕНИЕМ^{x)}

Сущность метода

Нейтронно-активационная методика определения вольфрама в горных породах и минералах, разработанная М. Б. Ширяевой, Л. Н. Любимовой, Ю. П. Садминым и К. М. Роминой, заключается в образовании под действием тепловых нейтронов ядерного реактора радиоактивного изотопа вольфрама- 187 (с периодом полураспада 24 часа) из стабильного изотопа вольфрама- 186, последующем радиохимическом отделении вольфрама от мешающих элементов и измерении интенсивности излучения вольфрама- 187 в области фотопика с энергией 686 кэв^{1,5}.

Пробы и эталоны, упакованные в алюминиевую фольгу, облучают в потоке тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ нейtron/(см². сек) в течение пяти часов. Время "остывания" составляет не менее трех суток.

Определению вольфрама при измерении гамма-излучения в области 650-720 кэв мешают (завышают результаты) изотопы тех элементов, энергия гамма-излучения которых близка к измеряемой или выше ее (от 600 кэв и более), а также период полураспада которых больше 5-6 часов, вследствие чего они не успевают распадаться за время "остывания". Поэтому вольфрам отделяют от мешающих элементов, осаждая его в виде альфа-бензоиноксимата из 2-3%-ного по серной кислоте раствора². Для осаждения используют 2%-ный и 4%-ный ацетоновые растворы альфа-бензоиноксима. Одновременно с вольфрамом осаждается молибден. Вольфрам вместе с молибденом экстрагируют 30%-ным

x) Внесена лабораторией ядерных и изотопных методов анализа и химико-аналитическим сектором ВИМСа.

раствором трибутилфосфата в бензоле из раствора, 7-8 н. по соляной и 0,2 М по винной кислоте. Для отделения от молибдена вольфрам реэкстрагируют раствором, 3 н. по соляной и 0,2 М по винной кислоте¹⁰. Молибден остается в органическом слое, который отбрасывают.

Если в пробе содержится 0,01% и более урана, необходимо дополнительно отделить вольфрам от молибдена, образующегося из урана. В этом случае молибден повторно экстрагируют 30%-ным раствором трибутилфосфата в бензоле из раствора, 3 н. по соляной и 0,2 М по винной кислоте. Вольфрам остается в кислотной фазе.

Пробы вскрывают сплавлением с перекисью натрия.

Для получения стабильного выхода вольфрама при его радиохимическом выделении необходимо прибавить носитель (0,5 мг вольфрама) и таким образом увеличить содержание вольфрама, так как при работе с микрограммовыми количествами возможны неконтролируемые потери радиоактивного изотопа ¹⁸⁷W.

Эталоны вольфрама анализируют также, как и пробы. Потери радиоактивного вольфрама-187 незначительны и одинаковы для пробы и для эталона. Радиохимический выход вольфрама составляет $85 \pm 2\%$, а для проб, содержащих 0,01% и более урана, - $80 \pm 2\%$.

Гамма-излучение раствора, содержащего вольфрам, измеряют на гамма-спектрометре, в комплект которого входит Ge(Li) - полупроводниковый детектор с рабочим объемом 25-100 см³, установка СЭС-2-03 и многоканальный анализатор типа АИ-256. Удельная активность вольфрама - ¹⁸⁷W при выбранных условиях облучения и измерения радиоактивности раствора составляет 17000 имп/сек^{x)} на 1 мг вольфрама через пять дней после облучения.

Расчеты и опыт работы показывают, что при определении вольфрама в пробах горных пород и минералов по предлагаемой методике мешающее действие может оказывать только изотоп молибден-99[†] (+технеций-99^m), образующийся из молибдена и урана при отношении молибдена к вольфраму $3,7 \cdot 10^6 : 1$ и выше

^{x)} При использовании детектора типа ДГДК-90 В.

Для стандартной навески 100 мг статистический порог чувствительности метода при определении вольфрама через пять дней после окончания облучения в вышеуказанных условиях равен $5 \cdot 10^{-6}\%$ и увеличивается вдвое через каждые 24 часа (см.табл. I).

Таблица I

Статистический порог чувствительности метода
(при времени облучения 10 часов^x)

Время остывания сутки	5	6	7	8	9	10	II	I2	I3	I4
Статистиче- ский порог чувствитель- ности $n \cdot 10^{-5}\%$	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	16,0	32,0	64,0	128,0	256

15	16	
512	1024	

Расхождения между повторными определениями для содержаний вольфрама от 0,00002 до 0,3% укладываются в допустимые расхождения инструкции по внутрилабораторному контролю (табл.2) с некоторым запасом точности (см. табл.3). В таблице 3 показаны фактические расхождения между повторными определениями по данным авторов.

Методика была проверена на пробах гранитоидов, диабазов, порfirитов и породообразующих минералов (магнетита, биотита, мусковита, полевых шпатов, кварца, сфена и кассiterита).

Методика рекомендуется для определения вольфрама по III категории в различных горных породах и минералах в интервале содержаний от 0,00002 до 0,3%. При определении больших содержаний ($n \cdot 10^{-4}\%$ и выше) применяют эталоны с соответствую-

^x Порог чувствительности ухудшается с уменьшением продолжительности облучения.

шими содержаниями вольфрама. В этом случае вольфрам определяют инструментальным (недеструктивным) методом без радиохимического выделения.

Таблица 2

Допустимые расхождения⁸

Содержание вольфрама, %	Допустимые расхождения, отн. % ($\frac{\Delta_{\text{доп}}}{\Delta_{\text{эксп}}}$)
2 – 4,99	18
I – I,99	21
0,5 – 0,99	24
0,2 – 0,499	28
0,1 – 0,199	34
0,05 – 0,099	40
0,02 – 0,049	50
0,01 – 0,019	65
0,005 – 0,0099	78
0,002 – 0,0049	83
0,001 – 0,0019	83
0,0005 – 0,00099	83

Таблица 3

Расхождения между основными и повторными определениями по данным авторов

Содержание вольфрама, %	Расхождения, отн.% ($\frac{\Delta_{\text{доп}}}{\Delta_{\text{эксп}}}$)	Запас точности ($\frac{\Delta_{\text{доп}}}{\Delta_{\text{эксп}}}$)
2 – 4,99		
I – I,99	15,0	от 2,27 до 1,20
0,5 – 0,99		
0,2 – 0,499		
0,1 – 0,199		
0,05 – 0,099	21,8	1,84
0,02 – 0,049	40,6	1,23
0,01 – 0,019	37,9	1,71
0,005 – 0,0099	25,8	3,02
0,002 – 0,0049	41,1	2,02
0,001 – 0,0019	36,2	2,29
0,0005 – 0,00099	53,2	1,56
0,0002 – 0,00049	30,4	2,73
0,0001 – 0,000199	50,0	1,67
0,00005 – 0,000099		
0,00002 – 0,000049	53,8	1,53

Реактивы и материалы

- I. Кислота азотная d^x I,40.
2. Кислота серная d I,84 и разбавленная I:I.
3. Кислота соляная d I,19.
4. Кислота хлорная 5% - ная.
5. Кислота винная, х.ч. или ч.д.а.
6. Едкий натр.
7. Хлористый натрий, 1%-ный водный раствор.
8. Перекись натрия.
9. Альфа-бензоиноксим, 4%-ный ацетоновый раствор- готовят перед употреблением; 2%-ный ацетоновый раствор - хранят в холодильнике или готовят перед употреблением.
10. Ацетон.
- II. Спирт ректификат. xx)
12. Трибутилfosфат, разбавленный бензолом в отношении I:2.
13. Промывной раствор. К 500 мл воды прибавляют 25 мл серной кислоты I:I и 6 мл 2%-ного ацетонового раствора альфа-бензоиноксимиа.
14. Раствор, 3 н. по соляной кислоте и 0,2 М по винной кислоте (30 г винной кислоты растворяют в 740 мл воды и прибавляют 260 мл соляной кислоты d I,19. Общий объем раствора- I л).
15. Носитель вольфрама - раствор, содержащий 1 мг W в 1 мл. Навеску вольфрамата натрия ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0,4 г растворяют в 250 мл воды.
16. Носитель молибдена - раствор, содержащий 1 мг Mo в 1 мл. Навеску молибденовой кислоты ($\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0,5 г растворяют в 250 мл воды.
17. Алюминиевая фольга толщиной 0,2-0,3 мм из алюминия марки А-995.
18. Эталон вольфрама. В качестве эталона используют стандартный образец состава с содержанием вольфрама 0,01% и выше, в зависимости от предполагаемого содержания вольфрама в анализируемом материале.

x) d - относительная плотность.

xx) Бензол не recommended for use
 заменить маслом.

Аппаратура и оборудование

1. Многоканальный гамма-спектрометр с Ge(Li) - полупроводниковым детектором⁴ объемом 25-100 см³, установкой¹⁶ СЭС -2-03 и многоканальным анализатором типа АИ-256⁸; АИ-4096⁹ и др.
2. Свинцовые контейнеры (для перевозки облученных проб)- КЛ-7,0 или КЛ-8,8.
3. Торзионные весы⁷ марки ВТ-200 или ВТ-20.
4. Аналитические весы.
5. Свинцовый сейф (для хранения реперных источников и проб) типа ТСЗ, ССП или СЗ.
6. Бокс (для разборки проб) типа 6К-НЖ, 6К-СТ или др.
7. Секундомер.
8. Инструмент дистанционный типа ИД.
9. Дозиметр⁶ марки ДРГ 3-0, I или РУП-І.
10. Делительные воронки объемом 200 мл.
11. Контейнеры¹⁵ из алюминия марки А-995.
12. Набор образцовых спектрометрических гамма-источников ОСТИ (Б) - реперные источники.

Ход анализа

1. Подготовка проб к облучению

Навески пробы и эталона 100 мг, взвешенные на торзионных весах с точностью не ниже 1%, завертывают в пакетики из алюминиевой фольги высокой чистоты, на которых надписывают иглой номер пробы.

2. Упаковка проб в контейнер

В контейнер упаковывают 25 проб, в том числе три эталона. Пробы рассортируют на группы по предполагаемому содержанию вольфрама и размещают в контейнере таким образом, чтобы пробы с наименьшим содержанием лежали сверху.

Так как содержание вольфрама в пробах определяют относительным методом, а плотность потока тепловых нейтронов вдоль канала реактора может меняться, то эталоны размещают равномерно по всей длине контейнера.

Порядок, в котором укладывают пробы в контейнер, записывают в журнал.

3. Облучение проб в реакторе

Пробы облучают в ядерном реакторе в потоке тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ нейtron/(см².сек) в течение десяти часов.

Время "остывания" проб после облучения должно составлять не менее трех суток. Перевозить облученные пробы необходимо в свинцовом контейнере. Облученные пробы сдают в хранилище, где по истечении времени "остывания" их разбирают в боксе на партии. Число проб в партии зависит от их активности^{x)}.

Все эталоны и пробы вынимают пинцетом и передают на анализ. Прежде всего анализируют эталоны, затем пробы с низким содержанием вольфрама^{xx)}.

4. Радиохимическая обработка проб

a) Пробы, содержащие не более 0,01% урана

Пакетик из алюминиевой фольги открывают при помощи пинцета и переносят облученную пробу (или эталон) в железный тигель. Прибавляют 1,5-2 г перекиси натрия и сплавляют в муфеле при температуре темнокрасного каления ($600\text{--}700^{\circ}\text{C}$) до получения сплава, не содержащего твердых частиц. Сплав охлаждают, выщелачивают водой в тигле и переносят в стакан емкостью 400 мл. Содержимое стакана кипятят в течение 3-5 минут и фильтруют через фильтр с белой лентой (\varnothing II см). Стакан и осадок на фильтре промывают 4-5 раз горячим 1%-ным раствором хлористого натрия. Осадок гидроокисей отбрасывают. К фильтрату прибавляют по 0,5 мл (0,5 мг) носителей вольфрама и молибдена, нейтрализуют серной кислотой I:I и прибавляют 9 мл серной кислоты I:I, чтобы раствор был 3%-ным по серной кислоте.

Стакан с раствором помещают в кристаллизатор со льдом и доливают водой до 150 мл. К остывшему раствору прибавляют 15 мл 2%-ного ацетонового раствора альфа-бензоиноксима, тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 10-15 минут, затем добавляют 5 мл 4%-ного ацетонового раствора альфа-бензоиноксима и продолжают периодически перемешивать раствор

^{x)} Техника безопасности при работе с радиоактивными веществами описана в специальных правилах^{11,12} и в последней главе настоящей инструкции.

^{xx)} Для анализа проб с малым содержанием вольфрама посуду, в которой анализировались пробы или эталоны с большим содержанием вольфрама (0,01% и выше), можно использовать только через 10 дней.

в течение часа. Раствор фильтруют на следующий день через фильтр с синей лентой (\varnothing II см). Фильтрат отбрасывают. Стакан и осадок на фильтре 4-5 раз промывают промывным раствором. Фильтр с осадком помещают в стакан, в котором находился раствор, прибавляют 10 мл азотной кислоты с I,40 и 2 мл хлорной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на плитке до выделения паров хлорной кислоты. Стакан охлаждают, обмывают стекло и стенки стакана водой и упаривают содержимое досуха.

К сухому остатку прибавляют три гранулы едкого натра (0,6-0,8 г), 0,8 г винной кислоты, 10 мл воды и нагревают до начала кипения. Остывший раствор переносят в делительную воронку на 200 мл, стакан 3-4 раза обмывают небольшими порциями соляной кислоты с I,19 (всего 20 мл), сливая ее в ту же делительную воронку. Прибавляют 30 мл 30%-ного раствора трибутилфосфата в бензоле и экстрагируют в течение одной минуты. После расслоения фаз нижний солянокислый слой сливают и отбрасывают.

В делительную воронку прибавляют 30 мл раствора, З н. по соляной и 0,2 М по винной кислоте, и реэкстрагируют вольфрам в течение одной минуты. После расслоения фаз солянокислый слой сливают в стакан емкостью 250 мл, упаривают до 1-2 капель и передают на измерение.

б) Пробы, содержащие 0,01% и более урана

Полученный после реэкстракции раствор, содержащий вольфрам (З н. по соляной и 0,2 М по винной кислоте), переносят в чистую делительную воронку, приливают 30 мл 30%-ного раствора трибутилфосфата в бензоле и экстрагируют молибден в течение одной минуты. После расслоения фаз нижний слой, содержащий вольфрам, сливают в стакан емкостью 250 мл, упаривают до 1-2 капель и передают на измерение.

5. Выполнение измерений и обработка результатов

Спектрорадиометрические измерения выполняют на многоканальном полупроводниковом гамма-спектрометре, в комплект которого входят приборы, выпускаемые промышленностью. В табл. 4 показаны возможные варианты компоновки гамма-спектрометра.

Таблица 4

Варианты компоновки гамма-спектрометра

№ пп	Детектор	Спектромет- рическая установка	Анализатор	Выводные устройства
1.	ДГДК-90В ^{х)}	СЭС-2-03	АИ-256	БЗ-15, ЭМП-09
2.	ДГДК-90 В ^{х)}	СЭС 2-03	АИ-4096 ^{хх)}	БЗ-15
3.	ДГДК-90 В ^{х)}	БУС-2 и СЭС 2-03	АИ-4096 ^{хх)}	БЗ-15

Для устранения мешающего влияния натурального фона полупроводниковый детектор помещают в свинцовую защиту толщиной не менее 50 мм, а для устранения характеристического излучения свинца (для уменьшения загрузки полупроводникового детектора) ставят дополнительные фильтры из меди и кадмия толщиной от 0,5 до 1 мм каждый. Расстояние от торца детектора до поверхности свинцовой защиты должно быть не менее 30 см.

Напряжение на все блоки подается в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

В соответствии с параметрами собранного гамма-спектрометра выбирают область определения вольфрама: в нее должен входить основной пик вольфрама 686 кэв, на который должно приходиться не более четырех каналов. При измерении на полупроводниковом детекторе с разрешением 4,5 кэв по линии Г332 кэв Co^{60} эта область составляет от 400 до 2000 кэв.

Выбранную область калибруют, проверяют на линейность не менее чем по трем пикам реперных источников ^{22}Na , ^{137}Cs , ^{65}Zn , ^{88}Y и строят калибровочный график зависимости энергии гамма-квантов (E_{γ}) от номера канала (n). Подбирают такое расстояние от самой активной пробы до датчика, чтобы просчет по "мертвому" времени гамма-спектрометра не превышал 10% по стрелочному индикатору. При отсутствии индикатора необходимо следить, чтобы не ухудшалось разрешение. Желатель-

х) Можно заменить полупроводниковым детектором с рабочим объемом не менее 25 см^3 .

хх) Можно заменить анализатором АИ-1024.

но разбить все пробы на группы по активности и каждую группу измерять на разных расстояниях от полупроводникового детектора.

Измерения начинают с эталонов и измеряют их ежедневно. Перед измерением партии проб и после окончания измерений определяют натуральный фон, чтобы проконтролировать чистоту поверхности детектора. Время одного измерения не должно превышать 2000 секунд. Начало измерения каждой пробы и эталона записывают с точностью до минуты для введения поправки на распад вольфрама- 187. Результаты измерений гамма-спектров в цифровой форме получают с помощью цифропечатающего устройства.

Обработку гамма-спектров начинают с идентификации фотопиков. Для этого с помощью калибровочного графика определяют энергию фотопиков, а затем по справочникам и атласам гамма-спектров находят элементы, которым они принадлежат.

Содержание вольфрама определяют по пику 686 кэв. Сначала устанавливают границы фотопика, затем активность фотопика J .

$$J = \frac{N - N_{\phi}}{t},$$

где t - продолжительность измерения, сек.;
 N - площадь фотопика вместе с подставкой (сумма импульсов во всех каналах, определяющих фотопик);
 N_{ϕ} - площадь подставки фотопика. Эту величину вычисляют следующим образом: суммируют импульсы в каналах слева от фотопика^x, делят на число взятых каналов и находят среднюю величину числа импульсов для каналов слева от пика; затем суммируют импульсы в каналах справа от пика и так же находят среднюю величину. Обе полученные величины складывают, делят на два и умножают на число каналов в анализируемом фотопике.

Содержание вольфрама в пробе определяют относительным методом, сравнивая активность фотопика от пробы с активностью этого же фотопика от эталона.

^x) Число взятых для расчета каналов зависит от близости гамма-линий мешающих элементов к анализируемому фотопику, но оно должно быть не менее двух.

$$C_{\text{пр}} = \frac{J_{\text{пр}} \cdot C_{\text{эт}} \cdot P_{\text{эт}} \cdot t_{\text{эт}} \cdot \bar{P}_{\text{эт}}}{J_{\text{эт}} \cdot P_{\text{пр}} \cdot t_{\text{пр}} \cdot \bar{P}_{\text{пр}}}, \text{ где}$$

$C_{\text{пр}}$, $C_{\text{эт}}$ - содержание вольфрама в пробе и в эталоне, %;
 $J_{\text{пр}}$, $J_{\text{эт}}$ - скорость счета в фотопище от пробы и от эталона^{x)}, имп/сек;

$P_{\text{пр}}$, $P_{\text{эт}}$ - вес пробы и эталона, мг;

$t_{\text{пр}}$, $t_{\text{эт}}$ - поправка на радиохимический "выход" пробы и эталона, отн. величины;

$\bar{P}_{\text{пр}}$, $\bar{P}_{\text{эт}}$ - поправка на распад вольфрама в пробе и в эталоне, отн. величины.

Так как коэффициент вариации радиохимического "выхода" вольфрама не превышает 5-7%, отношение $\frac{\bar{P}_{\text{эт}}}{\bar{P}_{\text{пр}}}$ можно приравнять к единице.

Если навески пробы и эталона одинаковы, из формулы можно исключить отношение $\frac{P_{\text{эт}}}{P_{\text{пр}}}$. Таким образом, формула приобретает следующий вид:

$$C_{\text{пр}} = \frac{J_{\text{пр}} \cdot C_{\text{эт}} \cdot \bar{P}_{\text{эт}}}{J_{\text{эт}} \cdot \bar{P}_{\text{пр}}}$$

При определении вольфрама необходимо вводить поправку на распад. Поправки даны в табл. 7.

Результаты измерения проб и эталонов в течение рабочего дня приводят к моменту начала измерений.

В табл. 5 в качестве примера приведены данные, по которым рассчитывается площадь фотопика.

Данные, полученные на анализаторе

Таблица 5

Номер канала	70	71	72	73	74	75	76	77
Число импульсов в канале	94	73	41	42	40	45	73	11?
Номер канала	78	79	80	81	82	83	84	85
Число импульсов в канале	187	295	378	328	188	145	147	85
Номер канала	88	89	90	91				
Число импульсов в канале	22	25	20	21				

x) $J_{\text{эт}}$ - средняя величина скорости счета от эталонов, измеренных в начале рабочего дня.

I. Сумма импульсов в канале аналитического пика (76-85):

$$N = 73 + I17 + I87 + 295 + 378 + 328 + I88 + I45 + I47 + 85 = 1943$$

2. Уровень фона слева от пика (72-75 каналы):

$$N_{\text{ф}1} = \frac{4I + 42 + 40 + 45}{4} = 42$$

3. Уровень фона справа от пика (86-91 каналы):

$$N_{\text{ф}2} = \frac{27 + 23 + 22 + 25 + 20 + 21}{6} = 23$$

4. Фон для области аналитического пика (76-85 каналы, всего 10 каналов)

$$N_{\text{ф}} = \frac{42 + 23}{2} \cdot 10 = 325$$

5. Число импульсов в аналитическом пике:

$$N - N_{\text{ф}} = 1943 - 325 = 1618$$

Форма записи данных, получаемых при измерениях, и пример расчета содержания вольфрама показаны в табл.6

Техника безопасности

При облучении проб через объединение "Изотоп" доставка облученных проб осуществляется этой организацией. Если же радиоактивные пробы перевозятся организацией, выполняющей анализ, следует руководствоваться соответствующей инструкцией ¹³.

При работе с радиоактивными веществами необходимо придерживаться общепринятых правил ¹¹, ¹² и иметь в виду следующее:

а) При облучении активируются все элементы, входящие в состав пробы, причем образующиеся изотопы имеют самые различные периоды полураспада (от долей секунды до нескольких лет) и испускают бета- и гамма-излучение различной энергии. Ввиду широкой вариации состава геологических проб их активность невозможно предусмотреть заранее: ее определяют с помощью дозиметра ДРГ З-ОГ⁶ после облучения.

б) При разборке проб в боксе на рабочем месте находятся одновременно до 25 проб и алюминиевый контейнер, а при радиохимической обработке и при измерении - шесть проб или эталонов. Работа относится к III классу по количеству активности на рабочем месте. Группа радиотоксичности зависит от состава проб, но в среднем ее можно отнести к группе В.

в) Средняя годовая пропускная способность одной бригады (2-3 чел.) составляет 800-1200 проб, что не превышает по активности 10 кюри. По активности радиоактивных веществ в открытом виде лаборатория относится к III категории (без зональной планировки). Можно работать без специальных приспособлений на рабочем месте, но если планируется длительная работа, места выполнения отдельных радиохимических операций следует отделять друг от друга защитными стенками, а перед вытяжным шкафом поставить передвижное свинцовое стекло толщиной 2-4 см.

г) При выполнении анализа на всех стадиях работы радиоактивные вещества находятся в открытом виде: в растворе или в расплаве они менее опасны в смысле перехода их в воздух рабочего помещения, чем в начале радиохимической обработки, когда они находятся в порошкообразном состоянии (при прокаливании).

При работе с радиоактивными пробами необходимо соблюдать следующие правила:

а) Загрязненный свинцовый контейнер, в котором перевозят пробы после облучения, очищают соляной кислотой с I, I9. Кислоту наливают в гнездо контейнера и через 2-3 минуты отсасывают пипеткой с грушей. Гнездо промывают водой и протирают фильтровальной бумагой, чистоту которой затем проверяют.

б) Число проб, помещаемых в контейнер, ограничивают таким образом, чтобы по окончании "остывания" общая активность не превышала 30 мкр/сек (при определении вольфрама - 25 проб и эталонов, так как время "остывания" составляет всего 3-4 дня).

в) Вскрывают контейнер и разбирают пробы в боксе за свинцовой защитой с помощью пинцетов и резиновых перчаток.

г) Пробы и эталоны запрещается брать руками: следует пользоваться пинцетами и резиновыми перчатками.

д) Во избежание распыления озоленных проб разрешается вынимать тигли с пробами из муфеля только после их остыния.

Все приборы должны быть надежно взаимлены¹⁴.

Таблица 6

Форма записи при нейтронном активационном определении вольфрама

№ п/п	Наимено- вание пробы	Вес пробы P, мг	Сумма импуль- сов в канале фотопла- тка N	Фон для облас- ти фото- плата N _ф	Число импуль- сов в пике N - N _ф	Продолжи- тельность измерения t, сек	Активность фотопла- тка $J = \frac{N - N_f}{t}$ имп/сек	Время изме- рения T	Продолжи- тельность распада $\Delta T = T - T_0$, мин	Поправка на рас- пад n	Скорость сче- та, приведен- ная к T_0 : %, имп/мин	Содержа- ние воль- фрама C, %
1.	Эталон № 1	100	239II	48	23863	100	238,63	15 ⁰⁰	0	I	238,63	0,012
2.	Эталон № 2	100	24548	41	24507	100	245,07	15 ¹⁰	10	0,9952	246,25	0,012
3.	Эталон № 3	100	23638	47	2359I	100	235,91	15 ²⁰	20	0,9904	238,20	0,012
4.	7	100	294	22	272	100	2,72	15 ⁴⁷	47	0,9776	2,78	1,38.10 ⁻⁴
5.	9	100	516	27	489	100	4,89	16 ⁵²	52	0,9753	5,0I	2,5.10 ⁻⁴
6.	Эталон № I	100	23360	47	233I3	1000	233,13	16 ⁰⁵	65	0,9692	240,53	0,012
7.	Натуральный фон				473							

ПРИМЕЧАНИЕ: I. T_0 - время начала измерений.

2. При расчете содержания вольфрама в пробах взята средняя скорость счета от эталона :

$$\left(\frac{J_{\text{эт}}}{n_{\text{эт/ср}}} \right)^4 = \frac{238,63 + 246,25 + 238,20 + 240,53}{4} = 240,9 \text{ имп/сек.}$$

Для пробы № 7: $\frac{J_{\text{пр}}}{n_{\text{пр}}} = 2,78; \quad \frac{J_{\text{эт}}}{n_{\text{пр}}} = 240,9; \quad C_{\text{эт}} = 0,012;$

$$C_{\text{пр}} = \frac{J_{\text{пр}} \cdot n_{\text{эт}} \cdot C_{\text{эт}}}{n_{\text{пр}} \cdot J_{\text{эт}}} = \frac{2,78 \cdot 0,012}{240,9} = 1,38 \cdot 10^{-4}$$

TECHNIQUE

Литература

1. Атлас нейтронных сечений, Атомиздат, 1959.
2. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат. М., 1957, стр. 701, 333.
3. 256-канальный амплитудно-временной анализатор импульсов типа АИ-256-1. Техническое описание и инструкция по эксплуатации, 1966.
4. Детектор гамма-излучения германиевый дрейфовый ДГД, ДГДК. Техническое описание и паспорт, 1973.
5. Джелепов Б.С., Пекер Л.К., Сергеев В.О. Схемы распада радиоактивных ядер. АН СССР.М., Л., 1963.
6. Дозиметр для измерения средней мощности экспозиционной дозы непрерывного и импульсного рентгеновского и гамма-излучения ДРГ-3-01. Техническое описание и инструкция по эксплуатации, 1973.
7. Инструкция пользования весами торзионными марки ВТ, 1970.
8. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. ВИМС, 1975.
9. Многомерный анализатор АИ-4096-ЗМ. Техническое описание, 1973.
10. Москвин Л.П., Шур Л.И., Царицына Л.Г., Мартыш Г.Т. Радиохимия, IX, 3, 377, 1967.
11. Нормы радиационной безопасности НРБ 69 № 821-А-69. Атомиздат, 1972.
12. Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП-72. Атомиздат, 1973.
13. Правила безопасности при транспортировании радиоактивных веществ (ПБТРВ-73). Атомиздат, 1974.
14. Правила технической эксплуатации и безопасности обслуживания электроустановок промышленных предприятий. Госэнергоиздат, 1961.
15. Сборник: "Методы количественного анализа минерального сырья", вып. I3, ВИМС, М., 1971, стр. 16.
16. Спектрометрическая установка СЭС-2-03. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. 1973.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 - X № 53 - X}	№ 103 - X
№ 92 - X	№ II3 - X
№ 90 - X	№ II5 - X
№ 9 - ЯФ	№ II6 - ЯФ
№ I3 - X	№ II9 - X
№ I07 - С	№ I4I - С
№ 8 - С	№ I50 - С

Заказ № 44. Л-88420. 20/ХП-77г. Объем 0,8 уч.-изд.л.
Тираж 450

Ротапринт ОЭП ВИМСа

"УТВЕРЖДАЮ"

ВНЕСЕНО
Научным советом по
аналитическим методам
1.XII.1974г.

Начальник управления научно-исследовательских организаций
Мингео ССР, член коллегии
25 декабря 1974г. Н.П.ЛАВРОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля ^{x)} (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±1,50%	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±1,50%	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IV	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
V	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
VI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
VII	Полуколичественный анализ	Воспроизводимость определения 4-10 цикров (интервалов) на один порядок содержит с доверительной вероятностью 68%	
VIII	Качественный анализ	Точность определения не нормируется	

x) См. методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВНИИС, 1975 г.