

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ С С С Р
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



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 ИСАМ "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 - III 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 № I48-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^{х)}

Сущность метода

Нейтронно-активационная методика определения вольфрама в горных породах и минералах, разработанная М.Б. Ширяевой, Л.Н. Любимовой, Ю.П. Салминим и К.М. Рюминой, 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 $1,2 \cdot 10^{13}$ нейтрон/(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-бензоинноксима из 2-3%-ного по серной кислоте раствора². Для осаждения используют 2%-ный и 4%-ный ацетоновые растворы альфа-бензоинноксима. Одновременно с вольфрамом осаждается молибден. Вольфрам вместе с молибденом экстрагируют 30%-ным

х) 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 экстрагируют 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 ^{187}W .

Эталонный вольфрам анализируют так же, 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 $25-100 \text{ см}^3$, установка СЭС-2-03 и многоканальный анализатор типа АИ-256. Удельная активность вольфрама - 187 при выбранных условиях облучения и измерения радиоактивности раствора составляет $17000 \text{ имп/сек}^{\text{X}}$ 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 и урана к вольфраму $1,2 \cdot 10^6:1$ и выше.

х) При использовании детектора типа ДДК-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	11	12	13	14
Статистический порог чувствительности $\cdot 10^{-5}\%$	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, порфиритов и породобразующих минералов (магнетита, биотита, мусковита, полевых шпатов, кварца, сфена и касситерита).

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 ($\geq 10^{-1}\%$ и выше) применяют эталоны с соответствующими

x) Порог чувствительности ухудшается с уменьшением продолжительности облучения.

№ I48-ЯФ
 шими содержаниями вольфрама. В этом случае вольфрам определяют
 инструментальным (недеструктивным) методом без радиохимическо-
 го выделения.

Таблица 2

Допустимые расхождения⁸

Содержание вольфрама, %	! Допустимые расхождения, ! отн. % (Δ доп)
2 - 4,99	18
1 - 1,99	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. %! ! (Δ эксп) !	Запас точности (Δ доп) (Δ эксп)
2 - 4,99	15,0	от 2,27 до 1,20
1 - 1,99		
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	53,8	1,53
0,00002 - 0,000049		

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная d^x 1,40.
2. Кислота серная d 1,84 и разбавленная 1:1.
3. Кислота соляная d 1,19.
4. Кислота хлорная 57% - 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-бензоинноксим, 4%-ный ацетоновый раствор - готовят перед употреблением; 2%-ный ацетоновый раствор - хранят в холодильнике или готовят перед употреблением.
10. Ацетон.
11. Спирт ректификат.
12. Трибутилфосфат, разбавленный бензолом в отношении 1:2.
13. Промывной раствор. К 500 мл воды прибавляют 25 мл серной кислоты 1:1 и 6 мл 2%-ного ацетонового раствора альфа-бензоинноксима.
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 1,19. Общий объем раствора - 1 л).
15. Носитель вольфрама - раствор, содержащий 1 мг W в 1 мл. Навеску вольфрамата натрия ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) 0,4 г растворяют в 250 мл воды.
16. Носитель молибдена - раствор, содержащий 1 мг Mo в 1 мл. Навеску молибденовой кислоты ($H_2MoO_4 \cdot H_2O$) 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 по возможности следует заменить толуолом.

Аппаратура и оборудование

1. Многоканальный гамма-спектрометр с $\text{Ge}(\text{Li})$ — полупроводниковым детектором⁴ объемом 25-100 см³, установкой¹⁶ СЭС -2-03 и многоканальным анализатором типа АИ-256³; АИ-4096⁹ и др.

2. Свинцовые контейнеры (для перевозки облученных проб)- КЛ-7,0 или КЛ-8,8.

3. Торсионные весы⁷ марки БТ-200 или БТ-20.

4. Аналитические весы.

5. Свинцовый сейф (для хранения реперных источников и проб) типа ТСЗ, ССП или СЗ.

6. Бокс (для разборки проб) типа БК-НЖ, БК-СТ или др.

7. Секундомер.

8. Инструмент дистанционный типа ИД.

9. Дозиметр⁶ марки ДРГ 3-0, I или РУП-I.

10. Делительные воронки объемом 200 мл.

11. Контейнеры¹⁵ из алюминия марки А-995.

12. Набор образцовых спектрометрических гамма-источников ОСГИ (Б) — реперные источники.

Ход анализа

1. Подготовка проб к облучению

Навески пробы и эталона 100 мг, взвешенные на торсионных весах с точностью не ниже 1%, заворачивают 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 рассортировывают 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 $1,2 \cdot 10^{13}$ нейтрон/(см²сек) 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^{х)}.

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

4. Радиохимическая обработка проб

а) 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 (600–700°С) 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 11 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 1:1 и прибавляют 9 мл серной кислоты 1:1, 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-бензоиноксиима, тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 10–15 минут, затем добавляют 5 мл 4%-ного ацетонового раствора альфа-бензоиноксиима и продолжают периодически перемешивать раствор

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

хх) 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 d 1,40 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 d 1,19 (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, 3 н. по соляной и 0,2 М по винной кислоте, и реактригируют 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 реактригации раствор, содержащий вольфрам (3 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

№ п/п	Детектор	Спектрометрическая установка	Анализатор	Выводные устройства
1.	ДГДК-90В ^{х)}	СЭС-2-03	АИ-256	БЗ-15, ЭПИ-09
2.	ДГДК-90 В ^{х)}	СЭС 2-03	АИ-4096 ^{xx)}	БЗ-15
3.	ДГДК-90 В ^{х)}	БУС-2 и СЭС 2-03	АИ-4096 ^{xx)}	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.

Питающее 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 1332 кэв Co^{60} на АИ-256 эта область составляет от 400 до 2000 кэв.

Выборную 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 см³.

xx) 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 цифropечатающего 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 .

$$J = \frac{N - N_{\text{ф}}}{t},$$

где t - продолжительность измерения, сек.;
 N - площадь фотопика вместе с подставкой (сумма импульсов во всех каналах, определяющих фотопик);
 $N_{\text{ф}}$ - площадь подставки фотопика. Эту величину вычисляют следующим образом: суммируют импульсы в каналах слева от фотопика^х), 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.

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

$$C_{\text{пр}} = \frac{J_{\text{пр}} \cdot C_{\text{эт}} \cdot P_{\text{эт}} \cdot m_{\text{эт}} \cdot N_{\text{эт}}}{J_{\text{эт}} \cdot P_{\text{пр}} \cdot m_{\text{пр}} \cdot N_{\text{пр}}}, \text{ где}$$

- $C_{\text{пр}}, C_{\text{эт}}$ - содержание вольфрама в пробе и в эталоне, %;
 $J_{\text{пр}}, J_{\text{эт}}$ - скорость счета в фотопике от пробы и от эталона^{х)}, имп/сек;
 $P_{\text{пр}}, P_{\text{эт}}$ - вес пробы и эталона, мг;
 $m_{\text{пр}}, m_{\text{эт}}$ - поправка на радиохимический "выход" пробы и эталона, отн. величины;
 $N_{\text{пр}}, N_{\text{эт}}$ - поправка на распад вольфрама в пробе и в эталоне, отн. величины.

Так как коэффициент вариации радиохимического "выхода" вольфрама не превышает 5-7%, отношение $\frac{m_{\text{эт}}}{m_{\text{пр}}}$ 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:

$$C_{\text{пр}} = \frac{J_{\text{пр}} \cdot C_{\text{эт}} \cdot N_{\text{эт}}}{J_{\text{эт}} \cdot N_{\text{пр}}}$$

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	117
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				

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

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

$$N = 73+117+187+295+378+328+188+145+147+85 = 1943$$

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

$$N_{\text{ф1}} = \frac{41+42+40+45}{4} = 42$$

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

$$N_{\text{ф2}} = \frac{27+23+22+25+20+21}{6} = 23$$

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 инструкцией¹³.

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 образовавшиеся 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 3-01⁶ 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 отделить 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 d 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 расплывания озоленных проб разрешается вынимать тигли с пробами из муфеля только после их остывания.

Все приборы должны быть надежно заземлены¹⁴.

Форма записи при нейтронном активационном определении вольфрама

№ п/п	Наименование пробы	Вес пробы Р, мг	Сумма импульсов в канале фотошкала N	Фон для области фотошкала N _ф	Число импульсов в пике N - N _ф	Продолжительность измерения t, сек	Активность фотошкалы $J = \frac{N - N_{ф}}{t}$ имп/сек	Время измерения T	Продолжительность распада $\Delta T = T - T_0$, мин	Поправка на распад П	Скорость счета, приведенная к T ₀ : $\frac{J}{\lambda}$, имп/мин	Содержание вольфрама C, %
1.	Эталон № 1	100	23911	48	23863	100	238,63	15 ⁰⁰	0	1	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	23591	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	5,01	2,5.10 ⁻⁴
6.	Эталон № 1	100	23360	47	23313	1000	233,13	16 ⁰⁵	65	0,9692	240,53	0,012
7.	Натуральный фон		473									

ПРИМЕЧАНИЕ: 1. T₀ - время начала измерений.

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

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

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

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

ΔT	п	Т	п	Т	п	Т	п	Т	п	Т	п	Т	п	Т	п	Т	п	Т	
МИН																			
0	1,0000																		
1	0,9995	61	0,9710	121	0,9435	181	0,9166	241	0,8904	301	0,8652	361	0,8404	421	0,8165	481	0,7932	541	0,7705
2	0,9990	62	0,9706	122	0,9430	182	0,9161	242	0,8900	302	0,8648	362	0,8400	422	0,8161	482	0,7928	542	0,7701
3	0,9986	63	0,9701	123	0,9425	183	0,9157	243	0,8896	303	0,8643	363	0,8396	423	0,8157	483	0,7924	543	0,7697
4	0,9981	64	0,9697	124	0,9421	184	0,9152	244	0,8891	304	0,8638	364	0,8392	424	0,8153	484	0,7920	544	0,7694
5	0,9976	65	0,9692	125	0,9416	185	0,9148	245	0,8887	305	0,8634	365	0,8388	425	0,8149	485	0,7916	545	0,7690
6	0,9971	66	0,9687	126	0,9412	186	0,9144	246	0,8883	306	0,8630	366	0,8384	426	0,8146	486	0,7912	546	0,7686
7	0,9966	67	0,9682	127	0,9407	187	0,9139	247	0,8879	307	0,8626	367	0,8380	427	0,8142	487	0,7908	547	0,7683
8	0,9962	68	0,9678	128	0,9403	188	0,9135	248	0,8875	308	0,8622	368	0,8376	428	0,8138	488	0,7904	548	0,7679
9	0,9957	69	0,9673	129	0,9398	189	0,9130	249	0,8870	309	0,8617	369	0,8372	429	0,8134	489	0,7900	549	0,7675
10	0,9952	70	0,9668	130	0,9393	190	0,9126	250	0,8866	310	0,8613	370	0,8368	430	0,8130	490	0,7897	550	0,7672
11	0,9947	71	0,9664	131	0,9389	191	0,9121	251	0,8862	311	0,8609	371	0,8364	431	0,8126	491	0,7893	551	0,7668
12	0,9943	72	0,9659	132	0,9384	192	0,9117	252	0,8858	312	0,8605	372	0,8360	432	0,8122	492	0,7889	552	0,7664
13	0,9938	73	0,9654	133	0,9380	193	0,9112	253	0,8854	313	0,8601	373	0,8356	433	0,8118	493	0,7885	553	0,7660
14	0,9933	74	0,9650	134	0,9375	194	0,9108	254	0,8850	314	0,8597	374	0,8352	434	0,8114	494	0,7881	554	0,7657
15	0,9928	75	0,9645	135	0,9371	195	0,9104	255	0,8845	315	0,8592	375	0,8348	435	0,8110	495	0,7878	555	0,7653
16	0,9923	76	0,9641	136	0,9366	196	0,9099	256	0,8841	316	0,8588	376	0,8344	436	0,8107	496	0,7874	556	0,7649
17	0,9919	77	0,9636	137	0,9362	197	0,9095	257	0,8837	317	0,8584	377	0,8340	437	0,8103	497	0,7870	557	0,7646
18	0,9914	78	0,9632	138	0,9357	198	0,9090	258	0,8833	318	0,8580	378	0,8336	438	0,8099	498	0,7866	558	0,7642
19	0,9908	79	0,9627	139	0,9353	199	0,9086	259	0,8829	319	0,8576	379	0,8332	439	0,8095	499	0,7862	559	0,7638
20	0,9904	80	0,9622	140	0,9348	200	0,9081	260	0,8825	320	0,8572	380	0,8328	440	0,8091	500	0,7858	560	0,7635
21	0,9899	81	0,9618	141	0,9344	201	0,9077	261	0,8820	321	0,8568	381	0,8324	441	0,8087	501	0,7855	561	0,7631
22	0,9895	82	0,9613	142	0,9339	202	0,9072	262	0,8816	322	0,8564	382	0,8320	442	0,8083	502	0,7851	562	0,7627
23	0,9890	83	0,9609	143	0,9335	203	0,9068	263	0,8812	323	0,8560	383	0,8316	443	0,8079	503	0,7847	563	0,7624
24	0,9885	84	0,9604	144	0,9330	204	0,9063	264	0,8808	324	0,8556	384	0,8311	444	0,8076	504	0,7843	564	0,7620
25	0,9880	85	0,9599	145	0,9326	205	0,9058	265	0,8804	325	0,8552	385	0,8307	445	0,8072	505	0,7840	565	0,7616
26	0,9875	86	0,9595	146	0,9321	206	0,9055	266	0,8800	326	0,8548	386	0,8303	446	0,8068	506	0,7836	566	0,7613
27	0,9871	87	0,9590	147	0,9317	207	0,9050	267	0,8795	327	0,8543	387	0,8299	447	0,8064	507	0,7832	567	0,7609
28	0,9866	88	0,9586	148	0,9312	208	0,9046	268	0,8791	328	0,8539	388	0,8295	448	0,8060	508	0,7828	568	0,7605
29	0,9861	89	0,9581	149	0,9308	209	0,9042	269	0,8787	329	0,8535	389	0,8291	449	0,8056	509	0,7825	569	0,7602
30	0,9856	90	0,9577	150	0,9303	210	0,9037	270	0,8783	330	0,8531	390	0,8287	450	0,8052	510	0,7821	570	0,7598
31	0,9852	91	0,9572	151	0,9299	211	0,9033	271	0,8779	331	0,8527	391	0,8283	451	0,8048	511	0,7817	571	0,7594
32	0,9847	92	0,9567	152	0,9294	212	0,9028	272	0,8775	332	0,8523	392	0,8279	452	0,8044	512	0,7813	572	0,7591
33	0,9842	93	0,9563	153	0,9290	213	0,9024	273	0,8770	333	0,8519	393	0,8275	453	0,8041	513	0,7810	573	0,7587
34	0,9837	94	0,9558	154	0,9286	214	0,9020	274	0,8766	334	0,8515	394	0,8271	454	0,8037	514	0,7806	574	0,7583
35	0,9832	95	0,9554	155	0,9281	215	0,9015	275	0,8762	335	0,8511	395	0,8267	455	0,8033	515	0,7802	575	0,7580
36	0,9828	96	0,9549	156	0,9277	216	0,9011	276	0,8758	336	0,8506	396	0,8263	456	0,8029	516	0,7798	576	0,7576
37	0,9823	97	0,9545	157	0,9272	217	0,9007	277	0,8754	337	0,8502	397	0,8259	457	0,8025	517	0,7795	577	0,7572
38	0,9819	98	0,9540	158	0,9268	218	0,9002	278	0,8750	338	0,8498	398	0,8255	458	0,8021	518	0,7791	578	0,7568
39	0,9814	99	0,9535	159	0,9263	219	0,8998	279	0,8745	339	0,8494	399	0,8251	459	0,8017	519	0,7787	579	0,7564
40	0,9809	100	0,9531	160	0,9259	220	0,8994	280	0,8741	340	0,8490	400	0,8247	460	0,8013	520	0,7783	580	0,7560
41	0,9804	101	0,9526	161	0,9255	221	0,8989	281	0,8737	341	0,8486	401	0,8243	461	0,8009	521	0,7780	581	0,7556
42	0,9800	102	0,9522	162	0,9250	222	0,8985	282	0,8733	342	0,8482	402	0,8239	462	0,8005	522	0,7776	582	0,7552
43	0,9795	103	0,9517	163	0,9246	223	0,8981	283	0,8729	343	0,8478	403	0,8235	463	0,8002	523	0,7772	583	0,7548
44	0,9790	104	0,9512	164	0,9241	224	0,8976	284	0,8725	344	0,8474	404	0,8231	464	0,7998	524	0,7769	584	0,7544
45	0,9785	105	0,9508	165	0,9237	225	0,8972	285	0,8720	345	0,8470	405	0,8227	465	0,7994	525	0,7765	585	0,7540
46	0,9781	106	0,9503	166	0,9232	226	0,8968	286	0,8716	346	0,8465	406	0,8223	466	0,7990	526	0,7761	586	0,7536
47	0,9776	107	0,9499	167	0,9228	227	0,8964	287	0,8712	347	0,8461	407	0,8219	467	0,7986	527	0,7758	587	0,7532
48	0,9771	108	0,9494	168	0,9223	228	0,8959	288	0,8707	348	0,8457	408	0,8216	468	0,7982	528	0,7754	588	0,7528
49	0,9767	109	0,9490	169	0,9219	229	0,8955	289	0,8703	349	0,8453	409	0,8212	469	0,7978	529	0,7750	589	0,7524
50	0,9762	110	0,9485	170	0,9215	230	0,8951	290	0,8699	350	0,8449	410	0,8208	470	0,7974	530	0,7747	590	0,7520
51	0,9757	111	0,9480	171	0,9210	231	0,8946	291	0,8694	351	0,8445	411	0,8204	471	0,7970	531	0,7743	591	0,7516
52	0,9753	112	0,9476	172	0,9206	232	0,8942	292	0,8690	352	0,8441	412	0,8200	472	0,7967	532	0,7739	592	0,7512
53	0,9748	113	0,9471	173	0,9201	233	0,8938	293	0,8686	353	0,8437	413	0,8196	473	0,7963	533	0,7736	593	0,7508
54	0,9743	114	0,9467	174	0,9197	234	0,8934	294	0,8682	354	0,8433	414	0,8192	474	0,7959	534	0,7731	594	0,7504
55	0,9738	115	0,9462	175	0,9192	235	0,8930	295	0,8677	355	0,8429	415	0,8188	475	0,7955	535	0,7727	595	0,7500
56	0,9734	116	0,9457	176	0,9188	236	0,8925	296	0,8673	356	0,8424	416	0,8184	476	0,7951	536	0,7723	596	0,7496
57	0,9729	117	0,9453	177	0,9183	237	0,8921	297	0,8669	357	0,8420	417	0,8181	477	0,7947	537	0,7719	597	0,7492
58	0,9724	118	0,9448	178	0,9179	238	0,8917	298	0,8665	358	0,8416	418	0,8177	478	0,7943	538	0,7716	598	0,7488
59	0,9719	119	0,9444	179	0,9175	239	0,8913	299	0,8660	359	0,8412	419	0,8173	479	0,7939	539	0,7712	599	0,7484
60	0,9715	120	0,9439	180	0,9170	240	0,8908	300	0,8656	360	0,8408	420	0,8169	480	0,7935	540	0,7708	600	0,7480

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. Гвсхимиздат. 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. Дзепелов 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 торсионными марки ВГ, 1970.
8. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. ВИМС, 1975.
9. Многомерный анализатор АИ-4096-3М. Техническое описание, 1973.
10. Москвин Л.П., Щур 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. Гвсэнергоиздат, 1961.
15. Сборник: "Методы количественного анализа минерального сырья", вып. 13, ВИМС, М., 1971, стр. 16.
16. Спектрометрическая установка СЭС-2-03. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. 1973.

Изъяты из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 - X } № 53 - X }	№ 103 - X
№ 92 - X	№ 113 - X
№ 90 - X	№ 115 - X
№ 9 - ЯФ	№ 116 - ЯФ
№ 13 - X	№ 119 - X
№ 107 - С	№ 141 - С
№ 8 - С	№ 150 - С

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

Ротапринт ОЭП ВИМСа

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

"УТВЕРЖДАЮ"
 Начальник управления научно-
 исследовательских организаций
 Мингео СССР, член коллегии
 25 декабря 1974г. Н.П. ДАВЕРОВ

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я
 ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Кате- гория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклоне- нию	
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля (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% 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 Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения 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%	I	
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	
UП	Полуквали- тативный анализ		Воспроизводи- мость определе- ния 4-10 раз (интервалов) на один поряд- ок содержания с доверительной вероятностью 68%	
UШ	Качествен- ный анализ		Точность опре- деления не нормируется	

х) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических проб", М., ЦНИС, 1975 г.