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

НСАМ

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

gost.e-ecolog.ru

№ 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.XII.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 "28" мая 1985 г.

Зам.директора Г.В.Остроумов

СОГЛАСОВАНО: Зам.начальника Технического управления Мингео 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 количественного анализа минерального сырья".

№ 216-Х/ЯФ

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}Re ($T_{1/2}$ = 90 ч) из стабильного нуклида ^{185}Re, его радиохимическом выделении и измерении интенсивности гамма-излучения ^{186}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/(см^2.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}Se (136 кэВ); ^{99}Mo+^{99m}Tc (140 кэВ)*; ^{175}Yb (138 кэВ); ^{181}Hf (137 кэВ); ^{193}Os (139 кэВ).

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

Для устранения мешающего влияния указанных элементов выполняют радиохимическое выделение рения.

После разложения пробы на стадии отделения гидроксидов рений отделяется от Sc, Fe, La, Pa, Yb, Hf и части (25–30%) Ru и Os.

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

---

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

тов в пробе ($C_{Re}:C_{Os} = 1:10^2$; $C_{Re}:C_{Au} = 1:10^2$; $C_{Re}:C_{Se} = 1:6\cdot10^3$; $C_{Re}:C_{As} = 1:10^5$; $C_{Re}:C_{Ru} = 1:10^6$; $C_{Re}:C_{Mo} = 1:10^7$) они 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}Mo) переходят в экстракт и мешают его определению. Поэтому после экстракции рения метилэтилкетоном реэкстракты выдерживают перед измерением в течение трех дней для распада ^{99m}Tc .

Пробы разлагают сплавлением с пероксидом натрия. Образцы сравнения анализируют аналогично пробам. Радиохимический "выход" рения составляет 90±2% (при дополнительной экстракции 80±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 $мм^2$ и разрешением не хуже 3,2 кэВ по энергии 1332 кэВ ^{60}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 0,1мг. Весы поверяют один раз в два года.

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

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 изготовляют в соответствии с требованиями служб 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 6-09-08-121-77) 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 $1{,}2 \cdot 10^{13}$ н/(см^2.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 Na_2O_2 и сплавляют при 650-700°С 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 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}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 d 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}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 интенсиметру 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 бо́льшими 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 мм^2 (ДГДК-50), то через неделю после облучения пробы, содержащие не более $5 \cdot 10^{-3}$% рения, измеряют непосредственно на поверхности детектора, а пробы с бо́льшими 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 бóльшие количества – 200–500 с.

При измерениях следует контролировать уровень помех, выводя на осциллоскоп 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 $N_ф$. Число импульсов (N), зарегистрированных на участке спектра, соответствующем фотопику ^{186}Re, находят как сумму отсчетов в каналах пика за вычетом $N_ф$. Значение N для трех навесок стандартного образца (измеренных по два раза) усредняют.

Содержание рения в пробе $C_п$ вычисляют по формуле:

$$C_п = \frac{N_п \cdot t_{со} \cdot m_{со}}{N_{со} \cdot t_п \cdot m_п} \cdot C_{со},$$

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

$t_п$ и $t_{со}$ – продолжительность измерения для пробы и для стандартного образца;

$m_п$ и $m_{со}$ – навески пробы и стандартного образца;

$C_{со}$ – 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 невозможно или если $3\sqrt{N_\Phi} > N_\Pi$, оценивают наибольшее содержание рения ($\mathcal{Z}$), которое в данной пробе определить невозможно, по формуле:

$$\mathcal{Z} = \frac{3\sqrt{N_\Phi} \cdot t_{co} \cdot m_{co}}{N_{co} \cdot t_\Pi \cdot m_\Pi} \cdot C_{co}$$

В результатах анализа в этом случае указывают, что $C_\Pi \leq \mathcal{Z}$.

Численные значения показателя точности результатов анализа и категория анализа

В табл. I приведены допустимые относительные среднеквадратические отклонения[4] ($\sigma_{\Phi,r}$), относительные среднеквадратические отклонения, полученные авторами инструкции ($\sigma_{\Sigma,r}$), запас точности ($\mathcal{Z} = \sigma_{\Phi,r}/\sigma_{\Sigma,r}$) и категория анализа[4].

Таблица I

Допустимые и фактические среднеквадратические отклонения, запас точности и категория анализа

Интервал содержаний, %	Относительное среднеквадратическое отклонение, %		Запас точности $\mathcal{Z}$	Категория анализа
	допустимое $\sigma_{\Phi,r}$	фактическое $\sigma_{\Sigma,r}$		
0,0050–0,0099	(I6)	I2	I,3	Ш
0,0020–0,0049	I6	I4	I,I	Ш
0,0010–0,0019	I8	I5	I,2	Ш
0,00050–0,00099	20	I6	I,25	Ш
0,00020–0,00049	22	I7,5	I,3	Ш
0,000050–0,00019	25	20	I,25	Ш
0,000020–0,000049	30	22	I,4	Ш
0,000005–0,000019	(30)	25	I,2	Ш
0,000002–0,0000049	(30)	28	I,I	Ш
0,0000005–0,0000019	(30)	30	I,0	Ш
0,0000002–0,00000049	(30)	30	I,0	Ш

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[3].

Перевозить облученные пробы от реактора в лабораторию следует в свинцовых контейнерах в соответствии с требованиями Ш транспортной категории[5]. Разбирать контейнеры с пробами следует в лаборатории П класса, пользуясь при этом боксами*.

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[6]. 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 ОНП ВИМСа

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

Вид анализа	Категория точности анализа	Характеристика категории	Коэффициент Θ 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	$Z \geqslant 3$
	II	Анализ, среднеквадратическое отклонение результатов которого должно быть в два раза меньше допустимого для методов III категории	0,5	$2 \leqslant Z < 3$
	III	Анализ, среднеквадратическое отклонение результатов которого не должно превышать допустимых среднеквадратических отклонений	I	$I \leqslant Z < 2$
	IУ	Анализ, относительное среднеквадратическое отклонение результатов которого может превышать допустимое для методов III категории в два раза, но составлять не более 30%	2	$0,5 \leqslant Z < I$
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)

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

сумма компонентов должна составлять 99,5±I,5%, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%;

сумма компонентов должна составлять 99,9±I,5%, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%.

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±0,8%, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%;

сумма компонентов должна составлять 99,9±0,8%, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%.

gost.e-ecolog.ru