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



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы
Инструкция № 187–ЯФ

ЗОЛОТО И СЕРЕБРО

Москва
1981

gost.e-ecolog.ru

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 НСАМ "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 № 187-ЯФ

Согласовано
Зам. начальника
Технического управления
Мингео СССР
И.И.Малков

ГАММА-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В РУДНЫХ ПРОБАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОТРОНА

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1981

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29 октября 1976 г. инструкция № 187-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб – III категория

(Протокол № 35 от 27 марта 1980 г.)

Председатель НСАМ Г.В.Остроумов

Председатель секции ядерно-физических методов А.Л.Якубович

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 187-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 35 от 27.Ш.80г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I июля 1981 г.

ГАММА-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В РУДНЫХ ПРОБАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОТРОНА[x)]

Сущность метода

Методика инструментального гамма-активационного определения золота и серебра в рудных пробах, разработанная группой авторов[xx)], заключается в измерении интенсивности гамма-излучения радиоактивных изомеров ^{197м}Au, ^{107м}Ag, ^{109м}Ag, образующихся в результате фотовозбуждения ядер стабильных изотопов золота и серебра под действием тормозного излучения циклического ускорителя электронов (микротрона)[4].

Гамма-активационные характеристики золота и серебра даны в табл.I. Интенсивность аналитических фотопиков золота (E_γ = = 279 кэВ) и серебра (E_γ = 88 кэВ и E_γ = 93 кэВ) измеряют на сцинтилляционном спектрометре.

Для фотоядерных реакций характерна зависимость выхода продуктов активации от энергии тормозного излучения. Подбирая оптимальную энергию тормозного излучения и временные режимы, можно получить наилучшее соотношение между выходом изомеров определяемых элементов и мешающих радионуклидов и таким образом повысить селективность гамма-активационного анализа.

Установлено, что пробы эпитермальных золото-серебряных месторождений целесообразно анализировать при максимальной

---

x) Внесена в НСАМ ядерно-физическими лабораториями ВНИИЯГТа и ПГО "Севвостгеология" и СВ КНИИ.

xx) В.И.Воропаев, Ю.Т.Мартынов, Г.П.Михайлов, И.К.Скаченко, А.А.Слезкин, В.В.Сулин, В.Г.Суслов, С.И.Шорников (ВНИИЯГТ); С.Н.Даричев, Ф.Г.Заединов, В.В.Коваленко, Г.М.Ковалева, Н.В.Кондратьев, Б.Т.Лескин, И.В.Малицкий, В.В.Морепланцев (ПГО "Севвостгеология"); Р.И.Коваленко (СВ КНИИ).

энергии тормозного излучения около 10 МэВ. При такой энергии достигается необходимая чувствительность анализа и образуется сравнительно небольшое количество радионуклидов, мешающих определению золота и серебра.

Наряду с аналитическими фотопиками золота и серебра в спектрах наведенной активности обычно присутствуют фотопики с энергией 217 и 662 кэВ. Они принадлежат продуктам активации гафния и бария (^{179м}Hf и ^{137м}Ba) и расположены на пьедестале, образованном излучением продуктов фоторазделения урана и тория. В отдельных спектрах проб может наблюдаться фотопик с энергией 160 кэВ, соответствующий изомеру ^{77м}Se.

Гамма-спектр, характерный для проб эпитермальных золото-серебряных месторождений, показан на рис.1.

На чувствительность определения золота и серебра влияет величина фона в области аналитических пиков. Дополнительный фон, создаваемый наведенной активностью мешающих элементов, вызывает увеличение предела обнаружения золота и серебра. Количество золота и серебра, эквивалентное 1% мешающего элемента, а также содержания мешающих элементов, увеличивающие предел обнаружения золота до 1 г/т и серебра до 30 г/т, указаны в табл.2. Обычно содержания этих элементов в рудах эпитермальных месторождений значительно меньше, а поэтому практически они не влияют на результаты определения. Прямое мешающее влияние оказывает гафний. При регистрации гамма-излучения изомера ^{179м}Hf возможно образование пика суммирования с энергией около 274 кэВ. Однако интенсивность этого пика мала, и при содержании золота более 0,4 – 0,5 г/т его влиянием обычно пренебрегают.

Основные затруднения при выделении фотопиков серебра в спектрах проб золото-серебряных месторождений эпитермального типа вызывает рентгеновское излучение, сопровождающее распад изомера ^{197м}Au. Влияние золота можно учесть расчетным путем при обработке спектроаналитических данных или исключить, измеряя, например, наведенную активность серебра после распада короткоживущего изомера золота.

При низком сечении взаимодействия активирующего излучения с элементами, входящими в состав пробы, и относительно

Таблица I

Гамма-активационные характеристики золота и серебра[2]

Стабильный изотоп			Реакция активации				Продукт активации			
Определяемый элемент	Массовое число	Содержание в естественной смеси изотопов, %	Тип	Энергия, МэВ: пороговая	Энергия, МэВ: резонансная	Сечение при резонансной энергии Мбарн	Массовое число	Период полураспада, С	Энергия испускаемых гамма-квантов, кэВ	Квантовый выход на 100 распадов
Золото	197	100	(γ, γ')	~1.5	~8.0	3.5	197	7.8	409	0.1
									279	70.0
									202	1.1
									130	3.1
									77	0.4
									70.4	25
Серебро	107	51.4	(γ, γ')	~0.5	9.4	~2.3	107	44.3	93	4.7
	109	48.6	(γ, γ')	~0.5	~10	~3	109	39.6	88	3.8

Таблица 2

Элементы, мешающие определению золота и серебра

Мешающий элемент	Содержание золота и серебра, эквивалентное 1% мешающего элемента, %			Содержание мешающего элемента, повышающее предел обнаружения, %		
	золото	серебро: одновременное определение	серебро: раздельное определение	золота до 1 г/т	серебра до 30 г/т: одновременное определение	серебра до 30 г/т: раздельное определение
Селен	–	0,0013	0,0004	–	0,05	0.17
Барий	0,000003	0,000025	0,000043	0,5	1.0	0.59
Гафний	0,0753	1.14	0,345	10^{-2}	5.10^{-3}	$1.5.10^{-2}$
Вольфрам	–	0,004	0,000033	–	0.2	1.4
Золото	–	0,57	–	–	6.10^{-3}	–
Уран	0,0164	0,24	0,135	10^{-3}	10^{-3}	$1.8.10^{-3}$
Торий	0,00117	0,184	0,105	10^{-2}	10^{-2}	$1.7.10^{-2}$

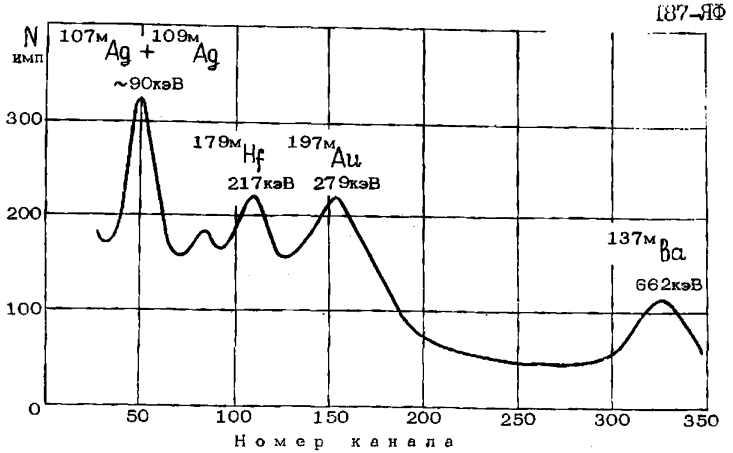

Рис.I. Гамма-спектр наведенной активности пробы эпитермального золото-серебряного месторождения, содержащей 0,0002% золота, 0,004% серебра, 0,0003% гафния, 0,03% бария, 0,0003% урана.

высокой энергии аналитического фотопика золота эффекты экранирования, самоэкранирования и поглощения не учитывают, а линейность и параметры градуировочной зависимости в широком диапазоне изменения концентрации золота, его гранулометрического состава, состава пробы и степени ее измельчения сохраняются.

В сочетании с высокой селективностью метода это позволяет при определении золота в пробах различных месторождений использовать один эталон. Применение в качестве такого эталона стандартного образца состава повышает правильность результатов анализа.

При определении серебра в качестве рабочего эталона целесообразно использовать пробу исследуемого месторождения или соответствующего стандартного образца состава.

Методика проверена на пробах эпитермальных золото-серебряных месторождений и рекомендуется для определения золота при содержании от 0,5 до 500 г/т (0,00005 - 0,05%) и серебра при содержании от I0 до 2000 г/т (0,00I-0,2%).

Таблица 3

Допустимые расхождения[5] ($Д_{доп.}$), фактические расхождения ($Д_{эксп.}$) и запас точности ($Ż$)

Содержание, %	$Д_{доп.}$, отн.%	$Д_{эксп.}$ отн.%	$Ż$
Золото[x)]			
>0,005	I8	5,9	3,I
0,002 – 0,0049	25	9,2	2,6
0,00I – 0,00I9	35	I4,6	2,4
0,0005 – 0,00099	50	2I,3	2,4
0,0002 – 0,00049	75	35,3	2,I
0,00005 – 0,000I9	83	75	I,I
Серебро			
>0,I	7	I0,6	0,7
0,05 – 0,099	7	I2,3	0,6
0,02 – 0,049	I4	I4,6	0,95
0,0I – 0,0I9	20	I7	I,I8
0,005 – 0,0099	25	20	I,3
0,002 – 0,0049	34	23,5	I,4
0,00I – 0,00I9	42	28	I,5

В табл.3 приведены допустимые расхождения[5] между основными и повторными определениями золота и серебра ($Д_{доп.}$), расхождения, полученные авторами инструкции ($Д_{эксп.}$), и запас точности ($Ż = \frac{Д_{доп}}{Д_{эксп}}$).

Как видно из приведенных в табл.3 данных, золото определяется по Ш категории, а серебро при содержании ниже 0,05% (500 г/т) – по Ш категории, при содержании 0,05% и выше – по IУ категории (удвоенный допуск).

Аппаратура и материалы

I. Микротрон со средним током ускоренных электронов не менее 20 мкА при энергии I0 МэВ, например, типа МТ-I0, или ускоритель другого типа с аналогичными технико-эксплуатационными характеристиками.

x)Допустимые расхождения даны для проб со средним по крупности золотом (до 0,6 мм).

2. Сцинтилляционный гамма-спектрометр, в состав которого входят:

а) блок детектирования типа 693I-20 - 2 шт.;

б) многоканальный анализатор импульсов типа Р-4840;

в) высоковольтный стабилизированный выпрямитель типа ВС-22;

г) интегрирующий предусилитель и линейный усилитель БУС2-46.

Можно использовать гамма-спектрометр любого другого типа с аналогичными технико-эксплуатационными характеристиками.

3. Набор образцовых спектрометрических гамма-источников ОСГИ-6.

4. Транспортные контейнеры (патроны) пневмопочты полиэтиленовые диаметром 70 мм, высотой 50 мм.

5. Автоматическое транспортирующее устройство для перемещения патронов с пробами весом до 300 г со скоростью не менее 5 м в сек.

6. Устройство управления, обеспечивающее автоматический ход анализа в заданных временных режимах.

7. Устройство мониторирования интенсивности тормозного излучения.

8. Весы технические, напр., типа ВЛК-500.

9. Настольная клавишная программируемая электронная вычислительная машина, напр., типа ТЗ-16М.

10. Блоки свинцовые, напр., типа БС-100.

11. Пленка полиэтиленовая или лавсановая толщиной 0,1 - -0,2 мм.

Стандартные образцы и эталоны

Для энергетической калибровки гамма-спектрометра и для контроля стабильности его работы используют комплект образцовых спектрометрических гамма-источников (ОСГИ-6).

При определении золота в качестве рабочего эталона применяют стандартный образец состава, содержащий 20-50 г/т золота (напр., № 900-76 или 1121-77 по Государственному реестру мер и измерительных приборов СССР).

Рабочий эталон для определения серебра готовят из проб

изучаемого месторождения. Содержание серебра в рабочем эталоне должно составлять 500–800 г/т. Рабочие эталоны помещают в транспортные контейнеры и анализируют через каждые 10–12 проб.

Для контроля устойчивости работы аппаратуры и постоянства параметров градуировочной зависимости, для контроля правильности результатов в процессе анализа, а также после ремонта аппаратуры и других длительных перерывов в работе необходимо иметь комплект внутрилабораторных контрольных образцов, соответствующих по составу рудам исследуемого месторождения. Набор их должен охватывать весь диапазон определяемых содержаний золота и серебра(5–10 шт.).

Ход анализа

1. Приготовление и облучение проб

Величина навески[x)] определяется вместимостью двух транспортных контейнеров и составляет 400–500 г. Для проб большей части золоторудных месторождений, характеризующихся весьма неравномерным распределением золота, такая навеска является представительной при крупности 1 мм.

Навеску упаковывают в два маркированных транспортных контейнера (приблизительно по 200–250 г в каждый контейнер). Номер контейнера, номер и вес пробы записывают в "Журнал упаковки" (приложение 1).

После загрузки контейнеров в приемный бункер транспортирующего устройства и пуска устройства управления анализ идет в автоматическом режиме. Контейнер с пробой из приемного бункера поступает в препаратопровод и затем на позицию облучения. Пробы облучают на расстоянии 1–2 см от тормозной мишени. После окончания облучения контейнер с пробой по препаратопроводу поступает на позицию измерения.

2. Измерение наведенной активности

Наведенную активность проб и эталонов измеряют, исполь-

---

x) Степень измельчения материала устанавливают в зависимости от величины навески и от характера распределения металла в руде (от 0,05 до 1 мм).

зуя два сцинтилляционных блока детектирования с кристаллами $NaJ(Tl)$ диаметром 150 мм и высотой 100 мм. Блоки должны быть расположены практически вплотную к контейнеру с торцовых сторон.

Стабильность работы блоков детектирования обеспечивается постоянной круглосуточной подачей на них высоковольтного напряжения от источника питания типа ВС-22 и поддержанием в них постоянной температуры с точностью $\pm 1^{\circ}C$. Информацию от каждого детектора набирают в отдельные группы памяти анализатора импульсов, используя блок выбора субгрупп. Это позволяет исключить погрешность, вызываемую взаимным дрейфом измерительных каналов, облегчает энергетическую калибровку спектрометра и позволяет выявлять сбои в работе аппаратуры.

Для энергетической калибровки и контроля стабильности работы гамма-спектрометра используют набор образцовых спектрометрических гамма-источников ОСГИ-6. Рекомендуется энергетическая калибровка, при которой аналитический фотопик золота с энергией 279 кэВ находится приблизительно в 150 канале; при этом фотопик серебра располагается приблизительно в 50 канале. Разрешение спектрометра по линии 279 кэВ должно быть не хуже 16%, а дрейф положения максимума фотопика не должен превышать одного-двух каналов за смену.

Описанная последовательность операций составляет один цикл анализа. Рекомендуются следующие временные режимы цикла:

$t_{обл.}$ = 12 сек., $t_{трансп.}$ = 4 сек., $t_{изм.}$ = 12 сек.

Временные режимы могут отличаться от рекомендуемых на ± 2 сек.

В процессе анализа для каждой из двух навесок одной пробы выполняют до пяти циклов таким образом, чтобы во время измерения активности одной навески другая облучалась и наоборот. Общая продолжительность анализа одной пробы составляет около трех минут.

Если отношение золота к серебру в пробе составляет 1:10, серебро для повышения точности анализа определяют отдельно от золота. Для этого непосредственно после определения золота выполняют два дополнительных цикла анализа при следующих временных режимах:

$t_{обл.}$ = 100 сек. $t_{ост.}$ = 50 сек. $t_{изм.}$ =80 сек.

Продолжительность определения серебра в этом режиме составляет около 6 мин., а общая продолжительность определения золота и серебра – около 9 мин.

О соотношении золота и серебра, характерном для проб исследуемого месторождения, судят по результатам предварительного спектрального, атомно-абсорбционного или другого анализа.

При анализе проб неизвестного состава режим определения серебра (одновременное или раздельное) можно установить по величине отношения аналитических фотопиков золота (N_{Au}) и серебра (N_{Ag}), наблюдаемых на экране осциллоскопа анализатора в процессе гамма-активационного определения золота. Серебро определяют отдельно, если $N_{Ag} \leq 1{,}5\, N_{Au}$.

В процессе анализа необходимо придерживаться следующего порядка:

а) включают аппаратуру и проверяют правильность ее работы;
б) контролируют правильность и последовательность выполнения отдельных стадий анализа;
в) выводят спектры наведенной активности проб и эталонов на магнитную ленту, перфоратор или цифропечать;
г) заполняют "Журнал анализа" (приложение 2).

3. Вычисление результатов анализа

Содержание золота и серебра в пробе рассчитывают вручную или на ЭВМ, используя специально разработанную программу "Экспресс" или ее модификацию. Алгоритм автоматизированной обработки описан в следующем разделе.

При ручной обработке результатов измерения пользуются формулой:

$$C = \frac{S_{пр} \cdot M_{эт} \cdot P_{эт}}{S_{эт} \cdot M_{пр} \cdot P_{пр}} \cdot C_{эт},$$

где C – содержание золота или серебра в пробе, г/т;

$S_{пр}$ и $S_{эт}$ – площади аналитических пиков для пробы и для эталона, имп.;

$P_{пр}$ и $P_{эт}$ – вес пробы и эталона, г ;

$M_{пр}$ и $M_{эт}$ – показания системы мониторирования для пробы и для эталона, имп.;

$C_{эт}$ – содержание определяемого элемента в эталоне, г/т;

$$S = S_{\Sigma} - S_{ф} ,$$

где S_{Σ} – суммарная площадь аналитического пика и фона, имп.;

$S_{ф}$ – площадь фона, имп.

Суммарную площадь аналитического пика и фона (S_{Σ}) вычисляют, суммируя отсчеты в каналах в пределах аналитического интервала.

Площадь фона ($S_{ф}$) вычисляют, суммируя отсчеты в каналах левого и правого фоновых интервалов, расположенных на некотором удалении (буферные зоны[x]) от аналитической области.

Ширину аналитического интервала принимают равной 0,5–1,5 R (R – разрешение спектрометра по аналитической линии), буферной зоны – 0,3–0,5 R. Суммарная ширина левого и правого фоновых интервалов должна быть равна ширине аналитического интервала.

Величину интервалов можно изменять в пределах рекомендованных границ с учетом отношения сигнал–фон, однако она должна быть одинаковой для эталонов и проб одной партии.

Отсчеты суммируют с помощью настольной вычислительной машины или непосредственно в анализаторе импульсов типа LP – 4840.

При расчете площади аналитического фотопика серебра (S_{Ag}) с использованием данных, полученных в режиме одновременного определения, вклад рентгеновского излучения золота учитывают по формуле:

$$S_{Ag} = S_{(Au+Ag)} - K \cdot S_{Au} ,$$

где $S_{(Au+Ag)}$ – площадь пика в аналитическом интервале серебра;

S_{Au} – площадь пика в аналитическом интервале золота;

---

x) Буферная зона – участок между аналитической областью и фоновым интервалом.

К – коэффициент для учета вклада рентгеновского излучения золота в аналитический интервал серебра.

Значение коэффициента К определяют экспериментально. Для этого в режиме одновременного определения облучают пробу, не содержащую серебра, но содержащую известное количество золота, и по полученному гамма-спектру определяют отношение площади пика в аналитическом интервале серебра к площади пика в интервале золота. При рекомендуемых условиях коэффициент К ориентировочно равен 0,2.

4. Автоматизированная обработка результатов анализа

Ручная обработка данных гамма-активационного анализа требует большой затраты времени, не обеспечивает полного извлечения информации и не гарантирует надежность результатов. Чтобы обработать аналитические данные по 20 000 проб в год, нужны восемь вычислителей. Поэтому применительно к настоящей методике разработаны специальные программы "Экспресс" и ЭЗОП, позволяющие выполнять автоматизированную обработку результатов массового гамма-активационного анализа. Программы написаны на языке АЛГОЛ-60 (приложение 3).

Для автоматизированной обработки используют средние, малые или мини-ЭВМ типа БЭСМ-4М, Минск-32, ЕС ЭВМ, СМ-3М.

По программе "Экспресс" автоматически выполняются следующие операции:

а) ввод вспомогательных и служебных данных, содержащих сведения об условиях анализа и определяющих порядок вычислений;

б) последовательный ввод спектров с магнитной ленты в коде ASCII с контролем правильности ввода каждого спектра и их последовательности (до 100 спектров);

в) перекодировка информации из кода ASCII в машинный код;

г) обнаружение и исправление сбоев в аппаратурных спектрах;

д) сглаживание исходных данных;

е) нахождение положения аналитических фотопиков;

ж) вычисление градуировочных зависимостей;

з) приведение промежуточных результатов к единым условиям анализа и вычисление содержания золота и серебра;

и) контроль правильности промежуточных и окончательных результатов путем проверки статистических гипотез;

к) представление результатов анализа в табличной форме.

Продолжительность обработки результатов анализа одной пробы не превышает 30 сек.

Можно использовать настольные клавишные программируемые ЭВМ типа I5 ВСМ-5, ТЭ-I6М, НР-65, НР-67, НР-97. Применительно к ЭВМ этого типа разработан специальный пакет программ ГАММА на клавиатурном языке. При обработке результатов на таких ЭВМ данные вводят вручную.

Техника безопасности

По степени радиационной опасности гамма-активационный анализ относится к работам с открытыми радиоактивными веществами по Ш классу.

Основным источником радиационной опасности является микротрон, имеющий следующие характеристики: максимальная энергия тормозного излучения - I0 МэВ; средний ток пучка ускоренных электронов - I5 мкА.

Другим источником радиационной опасности являются ампулированные источники ионизирующего излучения, используемые при анализе и градуировании аппаратуры, и пробы после их активирования тормозным излучением.

Радиационная опасность может возникнуть также при разгерметизации облученных кассет с пробами.

При гамма-активационном анализе необходимо соблюдать нормы радиационной безопасности НРБ-76[6], основные санитарные правила ОСП-72[7], единые санитарные правила размещения и эксплуатации радиационно-технологических установок с ускорителями электронов ЕСП-электрон[3], а также внутреннюю инструкцию по технике радиационной безопасности.

Приложение I

Журнал упаковки

Дата - 26.X.78 г. Смена - первая

№№	Номер пробы	Номер патрона	Вес пробы, г	Примечание
I	РЗС-I	I	4I0	
2	3478	9I	420	
3	3479	92	4I5	
4	349I	93	435	

Приложение 2

Журнал анализа

Дата - 27.X.78 Смена - первая

№№	Номер спектра	Номер патрона	Интеграл[x)]	Монитор	Примечание
I	7425	I	4336I	II9	
2	7436	9I	493I5	I2I	
3	7437	92	47985	I23	
4	7438	93	4I930	I20	

x) Интеграл - сумма отсчетов во всех каналах спектра; используется как идентификатор спектра при последующей обработке и является показателем загрузки измерительного тракта спектрометра.

Приложение 3

Алгоритмы для автоматической обработки результатов гамма-активационного определения золота и серебра

Алгоритмы основных вычислительных операций заключаются в следующем:

а) сбои в аппаратурных спектрах обнаруживают и исправляют, используя метод конечных разностей[9]. Гамма-спектр не содержит сбоев, если разности третьего порядка постоянны, а четвертого равны нулю.

Конечные разности четвертого порядка вычисляют, начиная с первых разностей, по формуле:

$$\Delta^m N_i = \Delta^{m-1} N_{i+1} - \Delta^{m-1} N_i ,$$

где $\Delta^m N_i$ – i-я разность m-го порядка ($\Delta N_i = N_i$)

$m = I \div 4$;

$i = I \div n$;

n – число каналов.

Затем вычисляют погрешность округления ε, равную

$$\varepsilon = 10^{[\lg N_i]-1} + \sqrt{4N_i + (\upsilon N_i)^2} ,$$

где υ – аппаратурная погрешность, отн.ед.

Каналы, для которых разности четвертого порядка превышают ε и соблюдается условие

$$\operatorname{sign}\Delta^4_i \cdot \operatorname{sign}\Delta^4_{i+1} < 0 \wedge \operatorname{sign}\Delta^4_{i+1} \cdot \operatorname{sign}\Delta^4_{i-1} > 0 \wedge$$

$$\operatorname{sign}\Delta^4_i \cdot \operatorname{sign}\Delta^4_{i-2} > 0 \wedge \operatorname{sign}\Delta^4_{i-2} \cdot \operatorname{sign}\Delta^4_{i+2} > 0 ,$$

являются сбоями.

Исправленное значение для них находят по формуле:

$$N_{oi} = N_i - \frac{\Delta^4 N_{i-2}}{6} ,$$

где N_{oi} – исправленное значение в i-ом канале.

Описанный алгоритм применим, если расстояние между соседними сбоями составляет не менее пяти каналов.

б) погрешность экспериментально полученных отсчетов в гамма-спектрах обычно равна ± 5–30% отн. При этом возможно неточное определение положения и площади аналитических фотопиков, особенно для проб с низкими содержаниями определяемых элементов. Избежать этого можно, предварительно сглаживая экспериментальные гамма-спектры путем аппроксимации экспериментальных данных полиномом третьего порядка, для чего используют метод наименьших квадратов. Сглаженные значения вычисляют по формуле:

$$N_{ok} = \frac{\sum_{i=1}^{m} W_i \cdot N_{i+\gamma+k}}{A} ,$$

где N_{ok} – сглаженное значение счета импульсов в К-ом канале;

m – число сглаживающих коэффициентов;

$\nu = \frac{m}{2} - 1$;

$K = 1 - (n - 2)$;

n – число каналов;

A – нормирующий фактор.

Число каналов n, используемых при сглаживании, не должно превышать числа каналов, характеризующего разрешающую способность спектрометра по аналитической гамма-линии. При рекомендуемой энергетической настройке аппаратуры $n = 15$. Сглаживающие коэффициенты W_i в этом случае равны –78, –13, 42, 87, 122, 147, 162, 167, 162, 147, 122, 87, 42, –13, –78, а нормирующий множитель[9] A = 1105.

в) положение вершины фотопика в аналитической области определяют, используя метод центроиды[1]. Этот метод особенно эффективен для асимметричных пиков и пиков с плохой статистикой (рис.2).

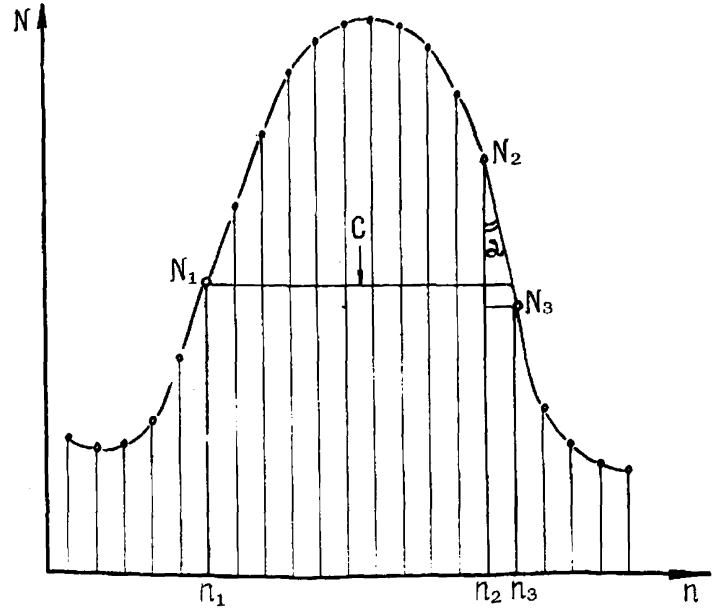

Рис.2. Нахождение максимума фотопика методом центроиды.

Для того, чтобы найти положение вершины фотопика, через точку на его склоне, соответствующую одному из каналов (N_1), проводят горизонтальную линию до противоположного склона. На этом склоне соединяют прямой две точки, соответствующие каналам, расположенным выше и ниже горизонтальной линии (N_2 и N_3). Середина отрезка горизонтальной линии, ограниченного исходной точкой (N_1) и пересекающей горизонтальную линию линией $N_2 - N_3$, и определяет положение вершины фотопика относительно всех трех каналов.

Для расчета используют формулу:

$$n_o = \frac{(N_2 - N_1)(n_2 - n_1 + 1)}{2\,(N_2 - N_3)},$$

где n_1 и n_2 – номера исходного и ближайшего к горизонтальной линии канала на противоположном склоне;

N_1, N_2, N_3 – счет в соответствующих каналах.

Расчет выполняют не менее, чем для десяти каналов, и результаты усредняют. Полученное значение соответствует положению фотопика, вычисленному с погрешностью не хуже одной десятой ширины канала.

г) площадь аналитического фотопика по сглаженным данным вычисляют по методике Вассона (рис.3). Для расчета используют рабочую формулу:

$$S = \sum_{i=b}^{c} N_i - \left[\frac{(N_a - N_d)(2n_d - n_b - n_c)}{n_d - n_a} + 2N_d\right]\frac{n_c - n_b + 1}{2},$$

где n_a и n_d – номера левого и правого фоновых каналов;

n_b и n_c – номера левого и правого каналов, ограничивающих аналитическую область;

N – счет в соответствующем канале.

Если $n_b - n_a = n_d - n_c$, расчет выполняют по формуле:

$$S = \sum_{i=b}^{c} N_i - \frac{N_a + N_d}{2}(n_c - n_b + 1)$$

Возможна аппроксимация нелинейного фона полиномом второго порядка с последующим вычислением аналитической площади по методике Вассона (рис.3). При аппроксимации фона взве-

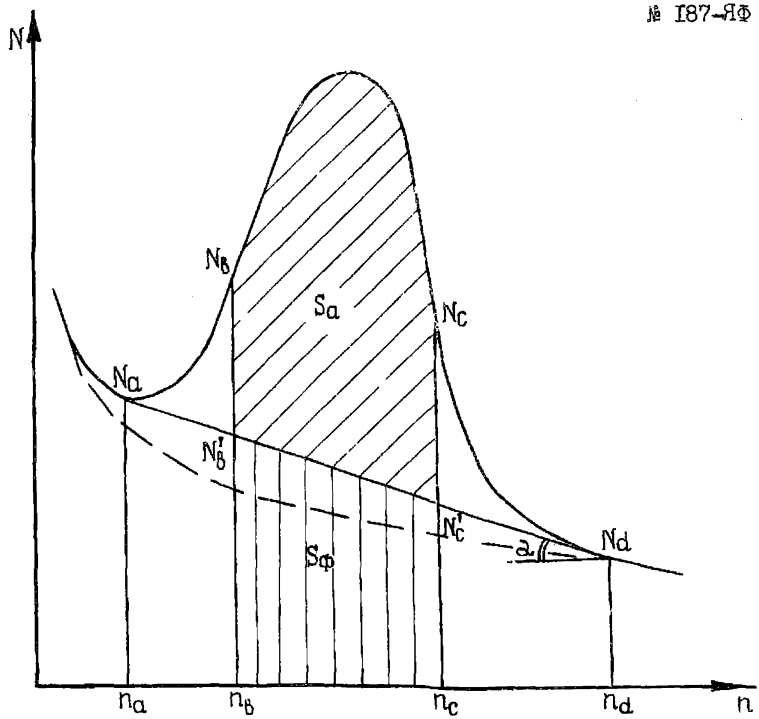

Рис.3. Вычисление площади аналитического фотопика.

шивают экспериментальные данные, используя весовой множитель $\frac{1}{\sqrt{N_i}}$.

д) градуировочные зависимости вычисляют для каждой партии проб, используя результаты анализа рабочих эталонов. Для этого, применяя метод наименьших квадратов, рассчитывают параметры градуировочной зависимости не выше второго порядка, определяющей удельную активность единицы концентрации золота и серебра как функцию номера пробы. Необходимость такого расчета вызвана возможным временным дрейфом условий активации.

Особенностью алгоритма является использование R -критерия, позволяющего оценить гипотезу об однородности зако-

номерно изменяющихся экспериментальных результатов[8]. Для этого вычисляют отношение

$$\hat{R} = \frac{(n-1)\,\tilde{S}_1^2 \cdot \tilde{S}_2^2\,(1-\tilde{r}^2)}{n^2\,S_1^2\,S_2^2\,(1-r^2)},$$

где n – число данных;

$\tilde{S}_1^2$, $\tilde{S}_2^2$ и $\tilde{r}$ – дисперсии и коэффициент корреляции, вычисленные с учетом "подозрительного" значения;

S_1^2, S_2^2 и r – дисперсии и коэффициент корреляции, вычисленные без учета подозрительного значения.

Гипотезу об однородности данных принимают, если $\hat{R} \geqslant R\,(0{,}05;\, n)$.

Литература

1. Балдин С.А., Вартанов Н.А. и др. Прикладная спектрометрия с полупроводниковыми детекторами. М., Атомиздат, 1974.

2. Гусев Н.Г., Дмитриев П.П. Квантовое излучение радиоактивных нуклидов. Справочник. М., Атомиздат, 1977.

3. Единые санитарные правила размещения и эксплуатации радиационно-технических установок с ускорителями электронов (ЕСП-Электрон). М., изд. СЭВ, 1977.

4. Капица С.П. и др. Гамма-активационное определение золота и серебра в горных породах и рудах на микротроне. Isotopenpraxis, 12 Jahrgang, Heft 10, 1976.

5. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., ВИМС, 1975.

6. Нормы радиационной безопасности НРБ-76. М., Атомиздат, 1978.

7. Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. ОСП-72. М., Атомиздат, 1973.

8. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. Справочное руководство. М., "Наука," 1971.

9. Фильчаков П.Ф. Численные и графические методы прикладной математики. Киев, "Наукова думка", 1970.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х	№ 103-Х
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-ЯФ	№ 116-ЯФ
№ 13-Х	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-ЯФ	№ 158-ЯФ
№ 69-Х	№ 163-Х
№ 78-Х	№ 174-Х
№ 102-С	№ 177-С

Инструкция № 187-ЯФ
Заказ № 138. Л-90095. Подписано к печати 6/VII-81г.
Объем 1,1 уч.-изд.л. Тираж 500
Ротапринт ОЭП ВИМСа

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

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

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

Количественный анализ

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	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,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,I%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IУ	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
У	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
УII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4–I0 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
УIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

x) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", ВИМС, 1975г.

gost.e-ecolog.ru