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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 133-ЯФ

ЦЕЗИЙ

МОСКВА
1974

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от I8 мая I964 года.

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от I ноября I954г.№ 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

ПРИЛОЖЕНИЕ № 3 § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Ядерно-физические методы
Инструкция № 133-ЯФ

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕЗИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛАХ С Ge(Li)-СПЕКТРОМЕТРОМ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва, 1974

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г инструкция № 133-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для особо точного анализа геохимических проб – У категория.

(Протокол № 24 от 29.XI.73 г.)

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции ядерно-физических методов А.Л. Якубович

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № 133-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г Научным советом по аналитическим методам (протокол № 24 от 29.XI. 73 г) и утверждена НИМСом с введением в действие с 1 октября 1974г.

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕЗИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛАХ С Ge(Li) - СПЕКТРОМЕТРОМ[x)]

Сущность метода

Метод заключается в облучении исследуемых проб в реакторе тепловыми нейтронами и в последующем измерении наведенного гамма-излучения образцов на Ge(Li) - спектрометре[1,2].

Под действием тепловых нейтонов из природного цезия по реакции (n, γ) образуется радиоизотоп ^{134}Cs с периодом полураспада 2,05 года[xx)], испускающий β- и гамма-излучения. Основные линии гамма-излучения ^{134}Cs : 563+569 кэв (24), 605 кэв (98) и 796+801 кэв (99)[7]. В скобках указан выход гамма-квантов.

Использование линий 563-569 кэв для анализа нецелесообразно ввиду сравнительно невысокого выхода гамма-излучения.

При измерении по линии 605 кэв мешающими элементами являются сурьма и иридий, которые при облучении дают долгоживущие радиоизотопы ^{124}Sb и ^{192}Ir с энергией излучения 603 и 604 кэв соответственно. Наличие в пробе 1.10^{-4}% сурьмы завышает результаты определения цезия приблизительно на 4.10^{-5}%, присутствие 1.10^{-4}% иридия эквивалентно содержанию $4,7.10^{-4}$ % Cs.

---

x) Внесена в НСАМ лабораторией ядерно-физических методов ИМГРЭ, 1971.

xx) При распаде изотопа ^{134}Cs образуется нерадиоактивный изотоп ^{134}Ba.

Наиболее удобна для анализа сумма линий 796+801 кэв. Единственным мешающим элементом может быть европий, но линия радиоизотопа ^{152}Eu (779 кэв) на 17 кэв отличается от линии ^{134}Cs и при энергетическом разрешении спектрометра 4–6 кэв в данной области спектра линий ^{134}Cs будет уверенно выделена. При необходимости наличие европия можно проконтролировать по линии 1408 кэв ^{152}Eu.

Для определения цезия пробы (200 – 400 мг) и эталоны, упакованные в пакетики из полиэтиленовой пленки, облучают в реакторе промышленного типа потоком $1{,}2.10^{13}$ нейтрон/см^{2}сек в течение 4 – 6 часов. После "остывания" в течение 15 – 30 дней (время спада активности короткоживущих радиоизотопов ^{24}Na, ^{56}Mn, ^{64}Cu и др.) измеряют интенсивность гамма-линий ^{134}Cs с энергией 796+801 кэв. Наведенная активность пропорциональна содержанию в пробе цезия.

Порог чувствительности определения цезия зависит от содержания в исследуемой пробе элементов, из которых при облучении образуются долгоживущие радиоизотопы, испускающие более жесткое по сравнению с ^{134}Cs гамма-излучение (например, скандий–889 кэв и 1120 кэв ^{46}Sc, железо–1098 кэв и 1292 кэв ^{59}Fe, кобальт–1172 кэв и 1332 кэв ^{60}Co и некоторые другие). При низких содержаниях цезия переменная величина комптоновского распределения от этого излучения в области аналитических пиков цезия влияет на точность их выделения. При использовании Ge(Li) – детектора с чувствительной частью объема 20–25 см^3, навеске 200–400 мг и продолжительности измерений 20 минут нижний порог чувствительности определения цезия для различных типов горных пород и минералов колеблется от $0{,}7.10^{-4}$% до 2.10^{-4}%, составляя в среднем 1.10^{-4}% Cs. Чувствительность определения можно несколько повысить, увеличивая время остывания проб до двух-трех месяцев ~~или увеличивая время остывания проб до двух-трех месяцев~~ или увеличивая в несколько раз время облучения образцов.

При анализе минералов элементы с высоким сечением поглощения нейтронов (Gd , Sm , Li , Cd , B) вызывают эф-

фект самоэкранирования. Снизить или почти полностью исключить его можно, уменьшая навеску исследуемой пробы: при содержании указанных элементов от 5 до 20% навеска не должна превышать 3 – 5 мг[5].

Методика опробована в диапазоне содержаний цезия от 1.10^{-4}% до 0,5% Cs на образцах горных пород (граниты, пегматиты, нефелиновые сиениты и др.) и минералов (слюды, флюорит и некоторые другие).

Возможно однако определение и более высоких содержаний цезия: в этом случае навеска пробы не должна превышать 5 – 10 мг (если такая навеска будет достаточно представительна).

Метод рекомендуется для определения цезия в горных породах и минералах по У категории анализа при содержании его от 1.10^{-4} до 0,5 %. Для этих содержаний расхождения между повторными определениями укладываются в допустимые расхождения инструкции по внутрилабораторному контролю[3] (с пересчетом на У категорию).

Таблица I

Допустимые расхождения[3]

Содержание Cs_2O, %		Допустимые расхождения, отн.%	
		Ш категория	У категория
0,2	–0,499	40	20
0,1	–0,199	50	25
0,05	–0,099	60	30
0,02	–0,049	70	35
0,01	–0,019	83	41,5
0,005	–0,0099	83	41,5
0,002	–0,0049	83	41,5
0,001	–0,0019	83	41,5
0,0005	–0,00099	83	41,5
0,0002	–0,00049	83	41,5
0,0001	–0,00019	83	41,5

В табл. 2 приведены фактические расхождения между повторными определениями по данным авторов инструкции.

Таблица 2

Расхождения между повторными определениями по данным авторов инструкции

Содержание Cs_2O, %		Фактическая относительная ошибка σ	Фактические расхождения $2{,}8\sigma$
0,01	-0,099	5,0	14
0,001	-0,0099	7,5	21
0,0001	-0,00099	13,5	38

Повышенная воспроизводимость и чувствительность позволяют использовать метод для особо точного анализа геохимических проб (У категория анализа).

Реактивы и материалы

1. Двуокись кремния, ч.д.а.
2. Азотнокислый цезий, х.ч.
3. Спирт ректификат.
4. Алюминиевая фольга марки А-995.
5. Полиэтиленовая пленка типа ВД
6. Фильтровальная бумага обеззоленная

Аппаратура и оборудование

1. Установка типа "Лангур", в комплект которой входит Ge(Li) — детектор с чувствительным объемом 20-25 $см^3$ и спектрометрическая электронная стойка СЭС-2.
2. Многоканальный амплитудный анализатор типа АИ-128, АИ-256 или др.
3. Свинцовые контейнеры для перевозки облученных проб типа КЛ-12,8.
4. Переносные контейнеры 4 КТ, КИЗ-50М или др.
5. Бокс для разборки проб типа БК-НЖ, Ш2В или др.

6. Инструмент дистанционный типа ИД.
7. Торзионные весы марки ВТ-500.
8. Аналитические весы.
9. Секундомер
10. Электронагревательные штампы (Приложение)
11. Блок-контейнеры из алюминия марки А-995.
12. Яшмовая ступка.
13. Пинцеты.

Ход анализа

I. Приготовление проб

Навеску пробы 200-400 мг помещают в плоский пакетик, сваренный из двух дисков полиэтилена с помощью электроштампа Б (см. Приложение), Пакетик с пробой и квадратик фильтровальной бумаги, на котором простым карандашом надписывают номер пробы, покрывают сверху и снизу дисками из полиэтилена и заваривают электроштампом А (см. Приложение). Такая упаковка обеспечивает надежную герметизацию исследуемого материала. Подготовленные таким образом 30 – 50 проб помещают в стандартный алюминиевый контейнер, прокладывая между пакетиками диски из обеззоленной фильтровальной бумаги для предохранения проб от слипания во время облучения. Эталонные пробы, обычно 3 – 5 штук по I00 – 200 мг, упакованные таким же образом, располагают равномерно по высоте контейнера между исследуемыми образцами. Номера облучаемых в контейнере проб и их вес записывают в журнал регистрации облучений.

2. Рабочие эталоны

В качестве эталонов используют соединение, приготовленное путем последовательного разбавления по общепринятой методике[6] азотнокислого цезия чистой двуокисью кремния до содержания Cs 0,0I%.

3. Облучение проб

Блок-контейнеры с образцами и эталонами облучают в ядерном реакторе промышленного типа в потоке $I,2.I0^{I3}$ нейтрон/см^2 сек в течение 4-6 час.

Для спада активности короткоживущих радиоизотопов контейнер после облучения выдерживают в хранилище в течение 15 – 20 дней. При содержании цезия более 0,01% продолжительность остывания может быть снижена до 5 – 7 дней. Затем пробы разбирают в боксе на партии по 7 – 10 штук и направляют для измерения на спектрометре.

4. Подготовка прибора

С помощью облученного эталона цезия спектрометр настраивают на область аналитического пика (796 + 801 кэв) по прилагаемым к аппаратуре инструкциям таким образом, чтобы на один канал анализатора приходилось 1 – 2 кэв.

Чтобы исключить заметное ухудшение энергетического разрешения спектрометра, при выборе условий измерения учитывают обеспечение нормальной загрузки усилительного тракта аппаратуры. Импульсная загрузка контролируется по интенсиметру анализатора или по его таймерному каналу. "Мертвое время" анализатора не должно превышать 2 – 3%. Для выполнения этого требования геометрические условия измерений устанавливают на конкретных анализируемых образцах, изменяя расстояние между источником и детектором или подбирая сменные фильтры из свинца и алюминия, которые помещают между образцом и детектором.

5. Определение содержания цезия

Содержание цезия в исследуемой пробе определяют относительным методом – сравнением с известным содержанием элемента в эталонном образце.

Интенсивность излучения эталонных и исследуемых образцов измеряют в одинаковых геометрических условиях. Продолжительность измерений при низком содержании цезия составляет 15 – 20 минут. При содержаниях выше 5.10^{-3} % Cs достаточно 5–10 минут.

По полученным данным устанавливают, в каких каналах находится суммарный аналитический пик цезия, после чего подсчитывают число импульсов N в пике. Для этого суммируют число импуль-

сов в каналах пика и из суммы вычитают фон комптоновского распределения, который определяется по среднему уровню слева и справа от пика.

Пример расчета

В табл. 3 приведены данные, полученные на анализаторе для области аналитического пика цезия.

I. Сумма импульсов в каналах аналитического пика (22-34 каналы):

$$\Sigma = 4658$$

2. Уровень фона слева от пика (I9-2I каналы):

$$\frac{I38 + I82 + I34}{3} = I35$$

3. Уровень фона справа от пика (35 – 37 каналы):

$$\frac{97 + I0I + II4}{3} = I04$$

4. Фон для области аналитического пика (I3 каналов):

$$\Sigma_{комп.} = \frac{I35 + I04}{2} \cdot I3 = I560$$

5. Число импульсов в пике:

$$N = \Sigma - \Sigma_{комп.} = 4658 - I560 = 3098$$

Содержание цезия в исследуемой пробе рассчитывают по формуле:

$$\frac{N_{пр} \cdot P_{эт} \cdot t_{эт.} \cdot C_{эт}}{N_{эт} \cdot P_{пр} \cdot t_{пр}}$$

где $N_{пр}$ и $N_{эт}$ – число зарегистрированных в пике аналитических линий импульсов для пробы и для эталона;

$P_{пр}$ и $P_{эт}$ – навеска пробы и эталона, мг;

$t_{пр}$ и $t_{эт}$ – продолжительность измерений пробы и эталона, мин.;

$C_{эт}$ – содержание цезия в эталоне, %.

Форма записи приведена в табл. 4.

Таблица 5

Данные, полученные на анализаторе

№ канала	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Число импульсов в канале	139	126	112	146	158	132	134	140	156	222	242	357	~~376~~ 566
№ канала	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Число импульсов в канале	717	692	573	412	286	163	112	97	101	114	98	103	128

№ 130-ФФ

Таблица 4

Форма записи при инструментальном нейтронно-активационном анализе

№ пп	Наименование пробы	Вес проб мг	Продолжительность измерения мин	Сумма импульсов в канале пика Σ	Фон комптоновского распределения под пиком, имп $\Sigma_{комп.}$	Число импульсов в пике $\Sigma-\Sigma_{комп}$	Содержание Cs_2O g_{Cs_2O}
I.	Эталон $Cs = 7,5.10^{-3}$ г	I04	I8	I898	273	I625	
2.	205/68	300	I2	2556	I920	636	$1,5.10^{-3}$
3.	49/70	300	20	I3063	9673	3390	$4,9.10^{-3}$

Техника безопасности

При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности, предусмотренные при работе с радиоактивными источниками[5].

При облучении образцов через объединение "Изотоп" доставка облученных проб осуществляется этой организацией. Если же активированные пробы перевозятся организацией, выполняющей анализы, то необходимо руководствоваться соответствующей инструкцией[4].

При облучении активируются все элементы, присутствующие в пробе; образующиеся радиоизотопы имеют самые различные периоды полураспада и обладают бета- и гамма-излучением различной энергии. Основную опасность при облучении проб горных пород представляет гамма-излучение изотопа ^{24}Na /$T_{1/2}$ = 15 часов/. Поэтому защиту транспортного контейнера рассчитывают, исходя из примерного содержания натрия, присутствующего в исследуемых образцах. При среднем содержании натрия в горных породах 3% и общем весе образцов в контейнера 16 г (40 проб по 400 мг) после облучения в течение пяти часов наведенная активность за счет натрия составляет 0,4 кюри. Через 10 – 15 дней общая активность облученных проб падает до нескольких милликюри.

При использовании для транспортировки облученных проб контейнера КП-12,8 предельно допустимое количество натрия в пробах (при общем весе образцов 16г) составляет 0,9г.

При работе с активированными образцами необходимо придерживаться следующих практических правил:

1. Пробы следует разбирать в боксе за свинцовой защитой с помощью пинцетов и резиновых перчаток.

2. При измерении интенсивности излучения пробы и эталона запрещается брать их руками: следует пользоваться пинцетом.

3. Во время измерений пробы должны быть защищены свинцовой стенкой.

4. После измерения партию проб переносят в контейнере в хранилище.

5. Отработанные партии облученных образцов периодически отправляют на захоронение.

6. Загрязненный свинцовый контейнер, в котором перевозят контейнеры с облученными пробами, очищают соляной кислотой d = 1,19 или ацетоном; затем гнездо контейнера промывают водой и протирают фильтровальной бумагой.

Литература

1. Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П. Определение цезия и рубидия в горных породах активационным методом с использованием Ge(Li) - детектора. Экспресс-информация. Серия "Лабораторные и технологические исследования и методы обогащения минерального сырья" № 6, ВИЭМС, М., 1971.

2. Зайцев Е.И., Сотсков Ю.П., Лаптев В.Г. Инструментальный активационный анализ горных пород. "Разведка и охрана недр", № 8, 1971.

3. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. НСАМ , М., 1973.

4. Правила перевозки радиоактивных веществ. Госатомиздат, 1964.

5. Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. Госатомиздат, 1969.

6. Сборник "Методы количественного анализа минерального сырья", вып. 13, ВИМС, М., 1971.

7. Селинов И.П. Изотопы. Т I и II "Наука", М., 1970.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Электронагревательные штампы

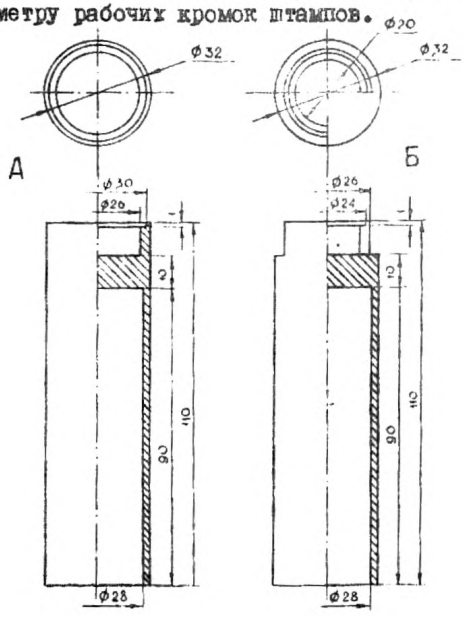
Электропаяльник на 90 ватт с насадками представляет собой электронагревательный штамп для приготовления пакетиков из полиэтилена и заваривания наружной упаковки (рис.). Штампы изготавливают из дюралюминия или из обычной стали. Штамп Б служит для приготовления внутреннего пакетика для проб и эталонов, штамп А – для сваривания наружной упаковки.

Нагревательную часть электропаяльника вставляют в гнездо штампа и включают в сеть переменного тока через ЛАТР.

Внутренний пакетик, заваренный почти по всему периметру за исключением небольшой его части для засыпки пробы (которую затем заваривают), получают нажатием разогретого штампа Б на два сложенных диска из полиэтиленовой пленки. Между штампом и полиэтиленом прокладывают кальку, чтобы предотвратить слипание.

Пакетик с пробой и квадратик фильтровальной бумаги с обозначением номера пробы накрывают сверху и снизу дисками из полиэтилена и, нажимая разогретым штампом А, заваривают наружную упаковку.

Диски из полиэтилена вырезают предварительно по наружному диаметру рабочих кромок штампов.



Электронагревательные штампы

А – штамп для заваривания наружной упаковки;

Б – штамп для приготовления пакетиков.

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

Заказ № 44. Л-54649. 17.X.74г. Тираж 400.
Ротапринт ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком	I-2
У	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют- по договоренности с заказчиком	
УII	Полуколичественный анализ:	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УIII	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru