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



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 132-ЯФ

ТАНТАЛ

МОСКВА
1974

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 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 1954г.№ 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 № 132-ЯФ

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФИЛЬТРОВ

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И 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 № 132-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория (I инструкция) и для особо точного анализа геохимических проб - У категория (II инструкция).

(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 № 132-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.73г) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 октября 1974 г.

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФИЛЬТРОВ

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И МИНЕРАЛАХ С Ge(Li)-СПЕКТРОМЕТРОМ

Рекомендации по применению инструкций

В инструкции № 132-ЯФ содержится описание двух инструментальных нейтронно-активационных методов определения тантала. Порог чувствительности определения в обоих методах приблизительно одинаков.

В первом методе, в котором используются дифференциальные фильтры, применяется более простая анализирующая аппаратура, однако, в связи с измерением относительно мягкого гамма-излучения изотопа ^{182}Ta (67,8 кэв), верхний предел определяемых содержаний составляет 0,1 – 0,2% Ta. Поэтому методика предназначается для массового анализа горных пород, породообразующих минералов и относительно бедных танталовых руд.

Второй метод базируется на применении более сложной аппаратуры – многоканального гамма-спектрометра с полупроводниковым Ge(Li) – детектором, позволяющей выполнять групповой анализ на широкий круг редких элементов. Определение тантала этим методом основано на измерении более жесткого гамма-излучения изотопа ^{182}Ta (1,22 – 1,23 мэв), что позволяет анализировать пробы и с высоким содержанием тантала, включая танталовые минералы. Следовательно, вторую методику целесообразно применять в тех случаях, когда помимо тантала необходимо определить и другие элементы. Кроме того, методика рекомендуется для определения тантала при широких вариациях его содержаний.

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФИЛЬТРОВ[x)]

Сущность метода

Метод заключается в облучении проб в реакторе тепловыми нейтронами и в последующих селективных измерениях наведенного γ - излучения тантала-182, образующегося по реакции (n, γ) из природного элемента. Измерения выполняются на спектрометре с использованием дифференциальных фильтров[3].

Методика определения тантала в горных породах разработана Е.И. Зайцевым, Ю.П. Сотсковым и Г.И. Фадеевым в 1971г.

Для определения содержания тантала измеряют на сцинтилляционном спектрометре активность гамма-линий с энергией 67,8 кэв эталона и пробы в полосе пропускания пары сбалансированных дифференциальных фильтров[12] из тантала и вольфрама.

Пробы и эталоны, упакованные в полиэтиленовые пакеты, облучают в ядерном реакторе промышленного типа в потоке тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ нейтрон/см^{2}сек. в течение шести часов; время "остывания" - не менее 15 суток.

Использование дифференциальных фильтров при спектрометрических измерениях позволяет исключить влияние других радиоизотопов, образующихся при облучении пробы, если энергия их характеристического или гамма-излучения не попадает в интервал энергий 67,4 - 69,5 кэв, определяющий полосу пропускания фильтров.

Гамма-излучение измеряют на спектрометре с кристаллом $NaJ(Tl)$ с тонким входом "окном" диаметром 40 мм и толщиной 1 мм, располагая облученную пробу на расстоянии 20 мм

---

x) Внесена в НСАМ лабораторией ядерно-физических методов Бронницкой геолого-геохимической партии ИМГРЭ, 1972г.

от поверхности кристалла. Дифференциальные фильтры поочередно устанавливают между пробой и кристаллом приблизительно на середине расстояния между ними. Разность между отсчетами с одним и с другим фильтром характеризует активность гамма-излучения в полосе пропускания. Удельная активность в полосе пропускания при выбранных условиях облучения и измерения составляет 3000 – 5000 имп/сек на 1 мг пятиокиси тантала.

Определению тантала при измерении гамма-излучения мешают (завышают результаты) те изотопы, энергия характеристического или гамма-излучения которых попадает в полосу пропускания дифференциальных фильтров. К ним относятся изотопы рения, платины, золота, ртути, урана.

В табл. 1 приведены соедржания Ta_2O_5, эквивалентные 1% мешающего элемента для времени остывания 15 суток.

Таблица 1

Содержание Ta_2O_5, эквивалентное 1% мешающего элемента

Мешающий элемент	Содержание Ta_2O_5,%
Рений	1.10^{-2}
Платина	2.10^{-3}
Золото	1.10^{-2}
	$2,5.10^{-3}$ x)
Ртуть	$1,1.10^{-3}$
	$3,3.10^{-4}$ x)
Уран	$7,5.10^{-3}$
	$1,6.10^{-3}$ x)

Навеска эталона составляет 100 мг. Навеска пробы не превышает 400 мг. Порог чувствительности метода в вышеуказанных условиях равен 4.10^{-4}мг Ta_2O_5, что для навески 400 мг отвечает 1.10^{-4}% Ta_2O_5.

x) Для времени остывания 20 суток.

При анализе горных пород расхождения между повторными определениями для содержаний пятиокиси тантала от 2.10^{-3} до 0,2% укладываются в допустимые расхождения по III категории инструкции по внутрилабораторному контролю[5] (см. табл.2).

Метод проверен на пробах гранитов, пегматитов, карбонатитов, диоритов, а также на породообразующих минералах (кварц, слюда, полевые шпаты) в интервале содержаний от 1.10^{-4} до 0,2% Ta_2O_5.

В таблице 3 приведены фактические расхождения между повторными определениями по данным авторов инструкции.

Таблица 2

Допустимые расхождения[5]

Содержания пятиокиси тантала %	Допустимые расхождения отн.%
0,1 - 0,199	32
0,05 - 0,099	40
0,02 - 0,049	50
0,01 - 0,019	60
0,005 - 0,0099	72
0,002 - 0,0049	83
0,001 - 0,0019	83

Таблица 3

Фактические расхождения между повторными определениями по данным авторов

Содержания пятиокиси тантала, %	Относительная ошибка, σ	Фактические расхождения, $2{,}8\sigma$
0,1 – 0,199	5,0	14
0,05 – 0,099	5,9	16
0,02 – 0,049	5,9	16
0,01 – 0,0199	5,9	16
0,005 – 0,0099	6,8	19
0,002 – 0,0049	10,7	30
0,001 – 0,0019	11,4	32
0,0005 – 0,00099	13,4	43
0,0002 – 0,00049	20	56
0,0001 – 0,00019	26	72

Реактивы и материалы

1. Кислота соляная, d 1,19[x] и разбавленная 1:3.
2. Окись вольфрама для приготовления дифференциальных фильтров, 10 г.
3. Окись свинца для юстировки фильтров, 5 г.
4. Пятиокись тантала, 15 г (5 г для приготовления фильтров и 10г для юстировки).
5. Спирт ректификат.
6. Кадмий листовой толщиной 1 мм и медь толщиной 0,1 мм (для облицовки защитного экрана), по 1 кг.
7. Пленка из полиэтилена марки ВД
8. Полистирол для приготовления дифференциальных фильтров и юстиров, 20г.

x) d – относительная плотность.

9. Фильтровальная бумага с зольностью "0,0000"

10. Эталоны тантала, содержащие около 0,01% Ta_2O_5. В качестве эталона рекомендуется применять стандартные образцы тантало-ниобиевой руды СВТ-7, содержащие 0,0090 ± 0,0006% Ta_2O_5.

Аппаратура и оборудование

1. Рентгенорадиометрический анализатор "Минерал-3"[10] с радиоактивным изотопом Tm -170 активностью 0,02 г-экв радия (для юстировки фильтров).

2. Прибор "Квант"[x)] или пульт со сцинтилляционным датчиком прибора "Минерал-3", одноканальный спектрометр со сцинтилляционным датчиком УСД-1 (кристалл NaJ(Tl)⌀40x1 мм)[1,2,6,11]

3. Защитный экран (см. Приложение 1).

4. Свинцовые контейнеры для перевозки облученных проб КЛ-12,8

5. Бокс для разборки проб 6К-НЖ, 6К-СТ или другие.

6. Свинцовый сейф для хранения реперных источников и проб.

7. Торзионные весы марки ВТ-500[4].

8. Инструмент дистанционный типа ИД.

9. Радиометр типа "Сигнал", СРП-2 или др.

10. Электронагревательные штампы (Приложение 2)

11. Трансформатор ЛАТР на 9 ампер

12. Контейнеры из алюминия марки А-995.

13. Переносные контейнеры типа 4КТ, КИЗ-50М или др.

14. Блоки свинцовые типа БС-100, БС-50 или др.

15. Пинцеты.

Ход анализа

1. Приготовление дифференциальных фильтров

Дифференциальные фильтры изготовляют из пятиокиси тантала (Ta_2O_5) и окиси вольфрама (WO_3). Фильтры приготовляют и юстируют по способу, рекомендуемому в инструкции к

x) Разработан ОКБ Мингео СССР.

рентгенорадиометрическому анализатору "Минерал-3"[10]. В качестве эстиров используют соединения тантала и свинца.

2. Подготовка проб к облучению

В зависимости от предполагаемого содержания тантала берут следующие навески пробы, растертой до 200 меш.

0,0001	–	0,002 %	Ta_2O_5	–	400-200 мг;
0,002	–	0,01	"	–	200-100 мг;
0,01	–	0,05	"	–	100- 50 мг;
0,05	–	0,2	"	–	50- 20мг.

Навеска эталона, содержащего около 0,01% Ta_2O_5, ~~для указанных содержаний пятиокиси тантала в пробах~~ составляет 100 мг.

Пробу и эталон взвешивают на торзионных веса и помещают в плоские пакетики, сваренные из двух дисков полиэтилена с помощью электроштампа Б (см. Приложение 2). Пакетик с пробой и квадратик фильтровальной бумаги, на котором простым карандашом надписывают номер и вес пробы, покрывают сверху и снизу дисками из полиэтилена и заваривают электроштампом А (см. Приложение 2).

3. Упаковка проб в контейнер.

На дно контейнера кладут эталон тантала, а затем пробы, прокладывая их дисками из фильтровальной бумаги для предохранения от слипания во время облучения. Через каждые 10 – 12 проб помещают эталон и диск из алюминиевой фольги, разделяющий пробы на партии. В контейнер входит 40-50 проб и пять эталонов. Чтобы учесть содержание пятиокиси тантала в полиэтиленовой пленке, в контейнер помещают пустые полиэтиленовые диски (глухой опыт). Порядок размещения проб в контейнере записывают в журнал. Эталоны тантала должны быть расположены равномерно по высоте контейнера с таким расчетом, чтобы один из них находился сверху.

4. Облучение проб в реакторе

При передаче проб на облучение составляют акт и указывают в нем ожидаемую суммарную активность, которую оце-

нивают по гамма-излучению натрия-24, принимая содержание натрия в пробах равным приблизительно 3%. Пробы облучают в ядерном реакторе в потоке тепловых нейтронов $1{,}2 \cdot 10^{13}$ нейтрон/см^{2}сек. в течение шести часов.

При этих условиях перевозка облученных проб в свинцовом контейнере отвечает требованиям безопасности[7].

Облученные пробы сдают в хранилище, где после остывания в течение пятнадцати суток их разбирают в боксе на партии, соблюдая требования техники безопасности. В первую очередь вынимают из контейнера верхний эталон тантала и измеряют его активность на спектрометре, чтобы проверить интегральный поток нейтронов при облучении. При выбранных условиях скорость счета в области измеряемого излучения тантала без дифференциальных фильтров[x)] составляет 250 имп/сек. При активности ниже указанной на 50%, контейнер не разбирают, а выясняют причину недостаточности облучения. Если облучение достаточно, то пробы по I0 – I2 штук помещают в переносные контейнеры и вместе с эталонами передают на измерение.

5. Выполнение измерений и обработка результатов

Измерения выполняют на одноканальном спектрометре, датчик которого находится в защитном экране (см.Приложение I).

По эталону тантала настраивают спектрометр на пик измеряемого излучения ^{182}Ta.

Энергетическая область измеряемого излучения определяется шириной "окна" спектрометра, при которой относительная статистическая ошибка $\left(\frac{\sqrt{N_{эт}^{W} - N_{эт}^{Ta}}}{N_{эт}^{W} - N_{эт}^{Ta}}\right)$ имеет минимальное значение.

Продолжительность измерения при анализе пробы устанавливают по относительной статистической ошибке (σ), величину которой определяют по формуле

$$\sigma = \frac{\sqrt{n_{пр}^{W} + n_{пр}^{Ta}}}{\sqrt{t}\left(n_{пр}^{W} - n_{пр}^{Ta}\right)} \qquad (I)$$

x) См. раздел "Выполнение измерений и обработка результатов".

где $n^{W}_{пр}$ и $n^{Ta}_{пр}$ – скорости счета при измерении пробы с дифференциальными фильтрами из вольфрама и тантала, имп/сек;

t – продолжительность измерения пробы, сек.

При продолжительности измерения проб и эталонов 100 сек берут по два отсчета с каждым фильтром. Если продолжительность измерения составляет 1000 сек., берут по одному отсчету с каждым фильтром.

Пробы и эталоны устанавливают в нижнее положение (см. Приложение 1), если измеряемая интенсивность излучения в верхнем положении превышает 600 имп/сек. Определяют интенсивность излучения каждого эталона, и, если отсутствует градиент потока тепловых нейтронов, то определяют среднее значение интенсивности всех эталонов. Относительное расхождение между интенсивностью излучения каждого эталона и средним значением интенсивности не должно превышать 10%. В дальнейших измерениях используют эталон, интенсивность излучения которого наиболее близка к средней. Интенсивность излучения этого эталона измеряют в начале и в конце рабочего дня.

Содержание пятиокиси тантала в пробах ($С_{пр}$) рассчитывают по формуле

$$С_{пр} = \frac{(N^{W}_{пр} - N^{Ta}_{пр}) \cdot С_{эт}}{N^{W}_{эт} - N^{Ta}_{эт}} \cdot \frac{P_{эт}}{P_{пр}} \cdot \frac{t_{эт}}{t_{пр}} \qquad (2)$$

где $С_{пр}$ и $С_{эт}$ – содержание пятиокиси тантала в пробе и в эталоне, %;

$N^{W}_{пр}$ и $N^{Ta}_{пр}$ – число импульсов при измерении пробы с фильтрами из вольфрама и тантала, имп;

$N^{W}_{эт}$ и $N^{Ta}_{эт}$ – число импульсов при измерении эталона с фильтрами из вольфрама и тантала, имп;

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

$t_{пр}$ $t_{эт}$ – продолжительность измерения пробы и эталона, сек.

Для удобства записи и расчета вводят новые обозначения:

$$J_{эт,пр} = \frac{\left(N^{W}_{эт,пр} - N^{Та.}_{эт,пр}\right)_{ср}}{P_{эт,пр}}$$

$$K = \frac{t_{эт}}{t_{пр}} \cdot C_{эт}$$

формула (2) принимает вид: $C_{пр} = K \frac{J_{пр}}{J_{эт}}$

Форме записи результатов измерения и обработки проб приведена в табл. 4.

При наличии тантала в полиэтиленовой упаковке (глухой опыт) содержание его вычитают из найденного в пробе содержания тантала.

Техника безопасности

При выполнении нейтронного активационного анализа все работы проводятся в строгом соответствии с "Санитарными правилами"[9], а также в соответствии с "Правилами перевозки радиоактивных веществ"[7], если организация, выполняющая анализ, доставляет облученные пробы самостоятельно.

При облучении в реакторе в той или иной степени активируются почти все элементы, входящие в состав пробы, причем образующиеся изотопы с периодом полураспада от долей секунды до нескольких лет обладают бета и гамма-излучением различной энергии.

Основную радиационную опасность в первые дни после облучения представляет гамма-излучение изотопа натрия-24.

При разборке проб в боксе находится одновременно до 50 проб и алюминиевый контейнер. По активности на рабочем месте эта работа относится к Ш классу. Группа радиоактивности зависит от состава проб, в среднем ее можно отнести к группе В.

Средняя годовая пропускная способность одной измерительной установки, обслуживаемой одним человеком, составляет 4000

Таблица 4

Форма записи результатов измерения и их обработки

№№ пп	Наименование проб	Вес эталона, пробы $P_{эт.,пр.}$ мг	Продолжит. измерения эталона, пробы $t_{эт.,пр.}$ сек	Число импульсов при измерении с фильтрами $N^{W}_{эт,пр}$	$N^{Ta}_{эт,пр}$	$N^{W}-N^{Ta}$	$(N^{W}-N^{Ta})_{ср}$	$J_{эт,пр}=\frac{(N^{W}-N^{Ta})_{ср}}{P}$	$K=\frac{t_{эт}\cdot C_{эт}}{t_{пр}}$ $(\times 10^{-3})$	Содержание Ta_2O_5 $C_{пр}=K\frac{J_{пр}}{J_{эт}}$ %
I	2	3	4		5	6	7	8	9	I0
I.	Эталон № 2 $C_{эт}$ = 0,0082% Ta_2O_5	99,0	I00	I4409 I4288	II039 II027	3370 3261	3316	33,5		
2.	Проба 57079	I92,9	I00	6813 7556	5412 5458	I401 I298	I349	7,0	8,2	0,00I7
3.	Проба 57089	201	I000	58295	557I7	2578		I2,8	0,82	0,0003
4.	Эталон № 2 $C_{эт}$ = 0,0082% Ta_2O_5	99,0	I00	I4299 I432I	II0I4 III0I	3285 3220	3252	32,8		

проб в год, что не превышает I0 кюри. По потребляемой активности радиоактивных веществ в открытом виде (упаковка из полиэтиленовой пленки, хотя и обеспечивает герметичность пробы в нормальных условиях, но не может отвечать требованиям, предъявляемым к ампулированным источникам) лаборатория относится к Ш категории. На рабочих местах пробы находятся в специальных защитных экранах и после измерений должны быть сданы в хранилище. Из хранилища радиоактивные вещества периодически сдают на захоронение.

При работах с радиоактивными веществами для конкретного случая нейтронно-активационного определения тантала необходимо придерживаться следующих практических рекомендаций по технике безопасности:

а) разбирать пробы следует не ранее, чем через I5 суток после окончания облучения;

б) контейнер с пробами следует переносить в бокс с помощью дистанционного инструмента;

в) если свинцовый контейнер загрязнен, его надо вымыть разбавленной соляной кислотой;

г) вскрывать контейнеры с пробами и разбирать их разрешается только в боксе;

д) пробы и эталоны брать не руками, а только пинцетом;

е) переносить пробы и эталоны на рабочее место только в переносных контейнерах.

В связи с использованием аппаратуры, находящейся под высоким напряжением, необходимо придерживаться также правил техники безопасности обслуживания электроустановок[8].

Литература

I. Анализатор интегрально-дифференциальный амплитудный ПД-2-I. Техническое описание и инструкция по эксплуатации, I968.

2. Выпрямитель стабилизированный ВС-22. Паспорт, I968.

3. Зайцев Е.И. Активационный анализ горных пород. Зав. лаб. № 6, I973, стр. 678-682.

4. Инструкция пользования торзионными весами марки ВТ, I960.

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

6. Пересчетный прибор ПП-12. Техническое описание, инструкция по эксплуатации и паспорт, 1970.

7. Правила перевозки радиоактивных веществ, Атомиздат, 1964.

8. Правила технической эксплуатации и безопасности обслуживания электроустановок промышленных предприятий. Госэнергоиздат, 1961.

9. Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. Госатомиздат, 1963.

10. Техническое описание и инструкция по эксплуатации рентгенорадиометрического анализатора "Минерал-3", 1967.

11. Универсальный сцинтилляционный датчик типа УСД-1. Техническое описание, инструкция, 1968.

12. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Прокиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, 1969.

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И МИНЕРАЛАХ С Ge(Li)-СПЕКТРОМЕТРОМ[x)]

Сущность метода

Метод заключается в облучении проб в реакторе тепловыми нейтронами и в последующем измерении наведенного гамма-излучения образцов на Ge(Li) - спектрометре[1,2,3].

Под действием тепловых нейтронов из природного тантала по реакции (n, γ) образуется радиоизотоп ^{182}Ta с периодом полураспада 115 дней[xx)], испускающий β- и γ - излучения.

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

xx) При распаде изотопа ^{182}Ta образуется нерадиоактивный изотоп ^{182}W.

Наведенная активность при прочих равных условиях пропорциональна содержанию в пробе тантала.

Для определения тантала пробы и эталоны, упакованные в пакетики из полиэтиленовой пленки, облучают в реакторе типа ТВР или ВВР потоком $I,2.10^{13}$ нейтрон/см^{2}сек в течение 4–6 часов. После выдерживания облученных образцов в течение I5 – 20 дней (время спада активности короткоживущих радиоизотопов ^{24}Na, ^{56}Mn, ^{64}Cu и др.) измеряют суммарную интенсивность гамма-линий ^{182}Ta с энергией I222 и I23I кэв. При содержаниях тантала в исследуемых пробах 10^{-2}–10^{-3}% время остывания образцов может быть снижено до 5–7 дней. Высокое энергетическое разрешение Ge(Li) – спектрометра (5–I0 кэв для указанных линий) позволяет измерять аналитические линии без помех со стороны близких по энергии гамма-линий других долгоживущих радиоизотопов, образующихся при активировании природных элементов, напр. ^{59}Fe – I098 и I292 кэв; ^{60}Co – II70 и I330 кэв и т.д.

Порог чувствительности определения зависит от содержания в пробах железа, кобальта, европия, цезия и сурьмы: при низких содержаниях тантала (n.10^{-4}%)величина комптоновского распределения от гамма-излучения с энергией I292 кэв ^{59}Fe, I332 кэв ^{60}Co, I408 кэв ^{152}Eu, I370 кэв ^{134}Cs , I692 и 2088 кэв ^{124}Sb в области аналитического пика влияет на точность его определения. При использовании Ge(Li) -детектора с чувствительной частью объема 20 см^3, навеске 200 – 400 мг и продолжительности измерения 20 мин. нижний порог чувствительности определения тантала в пробах пород кислого состава приблизительно равен 5.10^{-5} %, в пробах пород среднего и основного состава – $2–3.10^{-4}$%. Для повышения чувствительности определения можно увеличить время облучения образцов (при этом исследуемые пробы надо упаковывать в алюминиевую фольгу, так как полиэтиленовая пленка не выдерживает облучения более семи часов – становится хрупкой и разрушается).

При анализе минералов определению мешают элементы с высоким сечением поглощения нейтронов (Gd, Sm, Li, Cd , B),

Селена

вызывающие эффект самоэкранирования. Снизить его можно, уменьшая навеску исследуемой пробы: при содержании указанных элементов более 1-2 % навеска не должна превышать 5 мг. При анализе минералов с высоким содержанием тантала, например, танталониобатов, навески также должны быть малы[7] (2-3 мг). Порог чувствительности анализа малых навесок составляет приблизительно 1.10^{-3}% Ta_2O_5.

Методика была опробована в диапазоне содержаний Ta_2O_5 от 1.10^{-4} до 0,1% на образцах горных пород (нефелиновый сиенит, гранит, карбонатит, пегматит и др.) и минералов (сподумен, слюды, микроклин, кварц и др.).

Метод рекомендуется для определения тантала в пробах горных пород и минералов по У категории анализа при содержаниях от 1.10^{-4} до 0,1%. Для этих содержаний расхождения между повторными определениями укладываются в таблицу допустимых расхождений инструкции по внутрилабораторному контролю[4] с большим запасом (с пересчетом на У категорию).

Таблица 1

Допустимые расхождения[4]

Содержание Ta_2O_5 %	Допустимые расхождения, отн. %	
	Ш категория	У категория
0,05 - 0,099	40	20
0,02 - 0,049	50	25
0,01 - 0,019	60	30
0,005 - 0,0099	72	36
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.

Таблица 2

Расхождения между повторными определениями по данным авторов инструкции

Содержание Ta_2O_5, %	Фактическая относительная ошибка σ	Фактические расхождения $2,8\sigma$
0,01 – 0,099	7,1	20
0,0099 – 0,001	8,2	23
0,00099 – 0,0001	8,9	26

Метод пригоден и для высокочувствительного определения в исследуемых пробах Cs, Co, Hf, Sc, Eu и некоторых других элементов[2].

Реактивы и материалы

1. Двуокись кремния ос.ч.
2. Пятиокись тантала х.ч.
3. Спирт ректификат
4. Алюминиевая фольга марки А-995
5. Полиэтиленовая пленка высокого давления 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 и др.
3. Свинцовые контейнеры для перевозки облученных проб типа КЛ-12,8.

4. Бокс для разборки проб типа 6К-НИ, ШВ и др.
5. Инструмент дистанционный типа ИД.
6. Торзионные весы марки ВТ-500.
7. Аналитические весы.
8. Секундомер.
9. Электронагревательные штампы (Приложение 2).
10. Блок-контейнеры из алюминия марки А-995.
11. Яшмовая ступка.
12. Пинцеты.

Ход анализа

1. Приготовление проб

Навеску пробы 200 – 400 мг помещают в плоский пакетик, сваренный из двух дисков полиэтилена с помощью электроштампа Б (см. Приложение 2). Пакетик с пробой и квадратик фильтровальной бумаги, на котором простым карандашом надписывают номер пробы, покрывают сверху и снизу дисками из полиэтилена и заваривают электрошампом А (см. Приложение 2). 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 100 – 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.

При использовании для упаковки новой партии полиэтиленовой пленки в контейнер закладывают пленку для глухого опыта, так как пленка различных партий может различаться по составу и содержанию примесей, в том числе и тантала. В большинстве случаев содержание тантала в упаковке не превышает 1.10^{-5}% и может на учитываться.

2. Рабочие эталоны

В качестве эталонов рекомендуется использовать стандартные образцы тантало-ниобиевой руды СВТ-5 и СВТ-7, со-

держащие 0,0190±0,0007% и 9.10^{-3}% Ta_2O_5. При отсутствии стандартных образцов используют соединение, приготовленное путем последовательного разбавления по общепринятой методике[7] пятиокиси тантала чистой двуокисью кремния до содержания Ta_2O_5 порядка 0,01%.

3. Облучение проб

Блок-контейнеры с образцами и эталонами облучают в ядерном реакторе промышленного типа в потоке $1,2.10^{13}$ 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. Затем пробы разбирают в боксе на партии по 7 – 10 штук и направляют для измерения на спектрометре.

4. Подготовка прибора

С помощью облученного эталона тантала или калибровочного источника ^{60}Co спектрометр настраивают на области двух аналитических пиков (1222 и 1231 кэв) таким образом, чтобы на один канал анализатора[5] приходилось 1 – 2 кэв. Чтобы исключить заметное ухудшение энергетического разрешения, 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 измерения 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 тантала

Содержание тантала 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

тантала составляет I5 – 20 минут. При содержании выше $I.IO^{-2}$% достаточно пяти минут.

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

Таблица 3

Данные, полученные на анализаторе

№ канала	70	7I	72	73	74	75	76	77	78	79	80	8I
Число импульсов в канале	94	73	4I	42	40	45	73	II7	I87	295	378	328
№ канала	82	83	84	85	86	87	88	89	90	9I	92	93
Число импульсов в канале	I88	I45	I47	85	27	I3	I2	II	II	20	25	I6

I. Сумма импульсов в каналах аналитического пика (75–86 каналы):

$$\Sigma = 2013$$

2. Уровень фона слева от пика (72–74 каналы):

$$\frac{4I + 42 + 40}{3} = 4I$$

3. Уровень фона справа от пика (87 – 89 каналы):

$$\frac{I3 + I2 + II}{3} = I2$$

Таблица 4

Форма записи при инструментальном нейтронно-активационном анализе

№№ пп	Наименование пробы	Вес пробы P, мг	Продолжительность измерения мин.	Сумма импульсов в каналах пика Σ	Фон комптоновского распределения под пиком, имп., $\Sigma_{компт.}$	Число импульсов в пике $\Sigma - \Sigma_{комп.}$	Содержание Ta_2O_5 $C_{пр.}$, %
I.	Эталон Ta_2O_5 – Та 0,01%	I00	I0	20I3	320	I693	
2.	Т-6305	377	I5	624	385	239	$2,4.10^{-4}$
3.	Ц-4043	383	I5	346I	I35I	2II0	$2,I.10^{-3}$

4. Фон для области аналитического пика (I2 каналов):

$$\sum_{компт.} = \frac{4I + I2}{2} \times I2 = 320$$

5. Число импульсов в пике:

$$N = \sum - \sum_{компт.} = 2013 - 320 = 1693$$

Содержание тантала в исследуемой пробе рассчитывают по формуле:

$$C_{пр} = \frac{N_{пр} P_{эт} t_{эт} C_{эт}}{N_{эт} P_{пр} t_{пр}}$$

где $N_{пр}$ и $N_{эт}$ – число зарегистрированных в пике аналитических 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 тантала в эталоне, %.

Форма записи приведена в табл. 4

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[5].

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 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 контейнере 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 использования для транспортировки облученных проб контейнера КТ-12,3 предельно допустимое количество натрия в пробах (при общем весе образцов 16 г) составляет 0,9 г.

При работе с активированными образцами необходимо придерживаться следующих правил:

1. Пробы должны разбираться в боксе за свинцовой защитой с помощью пинцетов и резиновых перчаток.

2. При измерении интенсивности излучения проб и эталонов 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. и др. Активационное определение тантала в минералах и горных породах с помощью Ge(Li) – спектрометра. ЖАХ т. XXV, № 10, 1970.

2. Зайцев Е.И. и др. Инструментальный активационный анализ горных пород. Разведка и охрана недр № 8, 1971.

3. Кузнецов Р.А. Активационный анализ. Атомиздат, 1967.

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

5. Правила перевозки радиоактивных веществ. Атомиздат, 1964.

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Защитный экран

Защитный экран (рис. I) представляет собой "домик" из свинцовых блоков, состоящий из двух частей, в одну из которых помещают сцинтилляционный датчик УСД-I на штативе и линейки для фильтров (рис. 2) и проб (рис. 3), в другие – облученные пробы и эталоны.

Конструкция защитного экрана обеспечивает радиационную безопасность при измерениях и позволяет держать на рабочем месте эталоны и одну – две партии облученных проб.

Штатив УСД-I жестко закреплен с помощью резьбового соединения с одним из свинцовых блоков. Линейки для фильтров и проб изготовляют из алюминия или органического стекла. Они свободно передвигаются в пазах двух блоков. Пазы в свинцовых блоках фрезеруют на станке. Стопорные винты линеек позволяют фиксировать положение дифференциальных фильтров и проб на одной оси с кристаллом датчика. Для этого же служит свинцовый кожух УСД-I (рис. 4) с пазами для линеек.

С внутренней стороны измерительной части домика свинцовые блоки облицованы листовым кадмием и медью для снижения фона характеристического излучения свинца.

В процессе измерения линейку для проб передвигают в часть домика с облученными пробами и эталонами, пинцетом устанавливают пробу или эталон в гнездо линейки и передвигают в измерительную часть домика. При фиксированных положениях дифференциальных фильтров снимают отсчеты с одним и с другим фильтром два раза.

Для измерений с кожухом УСД-I дополнительно устанавливают домик из свинцовых блоков для проб и эталонов.

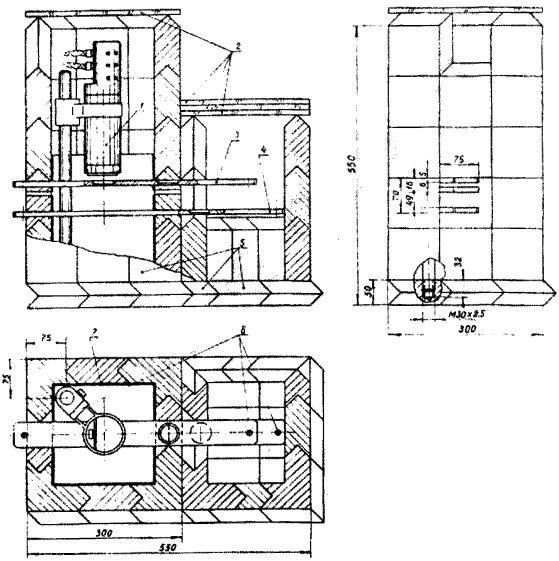

Рис. I. ЗАЩИТНЫЙ ЭКРАН

I. Датчик УСД-I со штативом, 2. Стекло свинцовое ТФ-5, 3. Линейка для фильтров (см.рис.2), 4. Линейка для проб (см.рис. 3), 5. Блоки свинцовые БС-I00, 6. Винты стопорные М3, 7. Облицовка из кадмия (I мм) и меди (0,I мм).

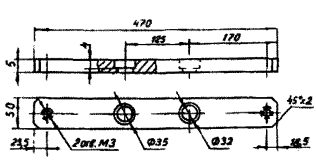

Рис.2. Линейка для фильтров

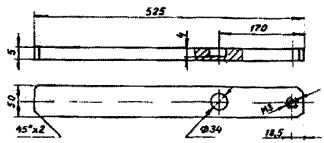

Рис.3. Линейка для проб

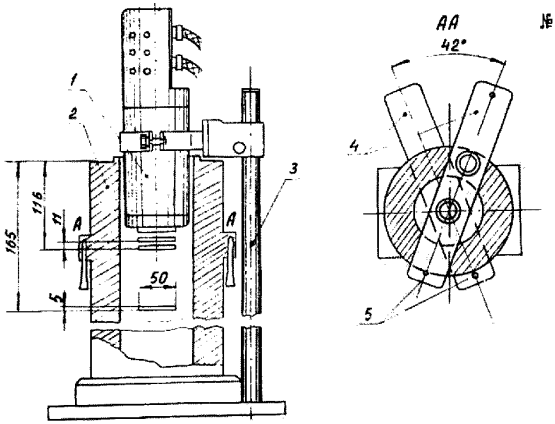

Рис. 4. Кожух свинцовый УСД-I

I. Датчик УСД-I.
2. Кожух свинцовый УСД-I.
3. Штатив УСД-I.
4. Линейка для фильтров и проб (см.рис.2,3).
5. Винты стопорные М3.

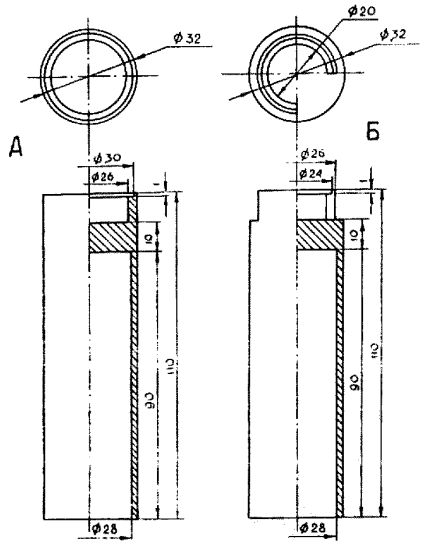

Рис. 5.
Электронагревательные штампы

А - штамп для заваривания наружной упаковки;

Б - штамп для приготовления пакетиков.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Электронагревательные штампы

Электропаяльник на 90 ватт с насадками представляет собой электронагревательный штамп для приготовления пакетиков из полиэтилена и заваривания наружной упаковки (рис.5).

Штампы изготовляют 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 включат в сеть переменного тока через ЛАТР.

Внутренний пакетик, заваренный почти по всему периметру за исключением небольшой части его для засыпки проб (которую затем заваривают), получают нажатием разогретого штампа Б на два сложенные 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.

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

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