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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 129-ЯФ

ЗОЛОТО

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 № 129-ЯФ

АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТИГЕЛЬНОЙ ПЛАВКОЙ

(пробирно-активационный метод)

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва, 1974

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 129-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб-III категория.

(Протокол № 22 от 15.III.73г.)

Председатель НСАМ

В.Г.Сочеванов

Председатель секции ядерно-физических методов

А.Л.Якубович

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 129-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 22 от 15 апреля 1973г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 июня 1974 г.

АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТИГЕЛЬНОЙ ПЛАВКОЙ[x)]

(пробирно-активационный метод)

Сущность метода

Пробирно-активационное определение золота состоит из двух этапов: А - пробирная плавка с получением веркблея и Б - нейтронно-активационное измерение наведенной активности дисков, отштампованных из веркблея.

А. Пробирная плавка с получением веркблея

В рудах коренных месторождений золото при сравнительно низком его содержании распределено крайне неравномерно[I,II], и для количественного его определения необходимы большие (представительные) навески. До последнего времени наиболее надежным методом определения золота в геологических пробах считался пробирный анализ.

Пробирный анализ основан на физико-химических процессах, происходящих при плавлении исследуемого материала с флюсами, коллектором и восстановителем. В процессе плавки свинец восстанавливается, смачивает частицы благородных металлов и образует с ними свинцовый сплав - веркблей. Остальные компоненты образуют с флюсами легкоплавкий шлак. Свинцовый

---

x) Внесено в НСАМ ВНИИ ядерной геофизики и геохимии, ЦНИГРИ и ИАЭ им.Курчатова.

сплав (веркблей) отделяют от шлака и подвергают дальнейшей обработке. В общем виде схема пробирного анализа может быть представлена следующими операциями: 1) шихтование, 2) тигельная плавка для получения веркблея, 3) купелирование (отделение благородных металлов от свинца, 4) взвешивание суммы благородных металлов, 5) разваривание королька, 6) промывка, сушка, прокаливание, 7) взвешивание золотого остатка.

Метод и режим плавки зависят от свойств и состава анализируемого вещества, поэтому все руды, концентраты и другие продукты, поступающие на пробирный анализ, разбиваются на следующие четыре класса:

1. Породы, не содержащие или содержащие малое количество сульфидов: а) кварцевые и силикатные, б) основные карбонатные, в) глинистые;

2. Породы сульфидные, но не содержащие значительного количества таких компонентов, которые требуют специальных методов плавки: к ним относятся материалы, обладающие восстановительной способностью по отношению к глету и содержащие сернистые, сурьмянистые, мышьяковистые соединения и органические вещества;

3. Окисленные породы, обладающие окислительной способностью по отношению к свинцу;

4. Породы, содержащие значительное количество компонентов, затрудняющих плавку (руды медные, никелевые, теллуристые и др.).

К мешающим компонентам относятся сера, сурьма, мышьяк, медь, никель, теллур, висмут, цинк, олово и др. В их присутствии возможно образование наряду с веркблеем или даже вместо него штейна или шпейзы[x]. Во избежание этого применяют один из следующих методов плавки: а) с селитрой и избытком глета, б) с железом (осадительная плавка), в) с предварительным обжигом.

---

x) Шпейза – сплав мышьяка, сурьмы, меди и свинца; штейн – сплав сульфидов.

При тигельной плавке большое значение имеет правильный расчет или подбор состава шихты, а также температурный режим.

Пробирный анализ, в отличие от других методов, позволяет определять содержание золота в пробах весом 50–100 г, которые при условии выполнения требований по их обработке являются представительными.

Исследованиями, выполненными во ВНИИЯГГе и ЦНИГРИ с использованием современных ядерно-физических методов, установлено, что при пробирном методе на этапе тигельной плавки в свинцовый сплав переходит и равномерно распределяется в нем практически все золото, находящееся в пробе. Однако последующие стадии пробирного анализа по выделению золота из свинцового сплава в ряде случаев вносят погрешности в результаты определения [2,11]. Замена следующих за тигельной плавкой этапов пробирного анализа нейтронно-активационным определением не только сокращает время анализа, но и позволяет освободиться от этих погрешностей.

Б. Нейтронно-активационное определение золота в свинцовом сплаве

Нейтронно-активационное определение золота непосредственно в свинцовых сплавах (пробирно-активационный метод) лишено недостатков, свойственных пробирному методу [7,16].

Метод основан на способности ядер золота захватывать тепловые нейтроны, излучаемые активной зоной атомного реактора, и образовывать радиоактивный изотоп. При этом протекает реакция:

$$Au^{197}(n,\gamma) \longrightarrow Au^{198} \qquad (I)$$

Количество радиоактивного изотопа Au^{198} определяют по интенсивности и энергии его гамма-излучения. Интенсивность гамма-излучения пробы сравнивают с интенсивностью гамма-излучения эталона с известным содержанием золота.

Период полураспада Au^{198} составляет 65 часов, сечение реакции -96 барн, при этом на 100 актов распада испускается 99 γ-квантов с энергией 412 кэв, 1 γ-квант с энергией 690 кэв и 0,2 γ-кванта с энергией 90 кэв. Практический интерес представляет γ-излучение с энергией 412 кэв.

Число распадов ядер образовавшегося изотопа золота пропорционально сечению активации, потоку нейтронов, содержанию активируемого изотопа в естественной смеси изотопов исследуемого элемента и весовому количеству определяемого элемента в пробе.

После облучения сплава образовавшийся изотоп золота распадается, превращаясь в стабильный изотоп ртути. Число ожидаемых распадов определяется по формуле:

$$\mathcal{A}_{t_1} = \frac{\varphi N_0 \sigma \theta P}{M} \left(1 - e^{-\lambda t_1} \right) \cdot e^{-\lambda t_2}, \qquad (2)$$

где $\mathcal{A}_{t_1}$ – число распадов в секунду ядер образовавшегося изотопа за время активирования (t_1);

φ – поток тепловых нейтронов через площадь 1 $см^2$ в 1 сек.(н/$см^2$.сек);

N_0 – число Авогадро, равное $6{,}03 \cdot 10^{23}$ атомов в 1 грамм-атоме;

σ – сечение активации для тепловых нейтронов в барнах (1 барн = $1 \cdot 10^{-24}$ $см^2$); может быть выражено в $см^2$/г (макросечение);

θ – содержание активируемого изотопа в естественной смеси изотопов в весовых долях;

P – вес облучаемого элемента, г;

M – атомный вес элемента, г;

λ – постоянная распада образующегося изотопа

$$\lambda = \frac{0{,}693}{T_{1/2}},$$

где $T_{1/2}$ – период полураспада;

t_1 – время активирования;

t_2 – время "остывания"

Непосредственно определять золото нейтронно-активационным методом в анализируемой пробе большого веса (50-100 г) весьма сложно, так как одновременно с золотом в ядерном реакторе активируются многие другие элементы, излучение которых мешает определению золота.

Пробирное извлечение золота в свинцовый сплав преследует с одной стороны отделение сопутствующих золоту элементов, с другой стороны - концентрирование золота для повышения чувствительности определения. Свинец практически не активируется в поле нейтронов атомного реактора [1,8]. Только на одном из четырех стабильных изотопов свинца наблюдается реакция неупругого рассеяния нейтронов Pb^{204} / n · n' / Pb^{204m} приводящая к возникновению метастабильного изотопа Pb^{204m}. Период полураспада метастабильного изотопа равен 66,9 мин., сечение реакции - 0,22 барна. Через 4-5 часов после активирования гамма-излучение Pb^{204} практически не обнаруживается на фоне гамма-активности золота.

Наведенная радиоактивность золота в свинцовом сплаве измеряется с помощью гамма-спектрометрической аппаратуры и характеризуется скоростью счета.

Скорость счета в имп/сек, регистрируемая гамма-спектрометром, зависит от эффективности детектора гамма-излучения и может быть рассчитана по формуле:

$$\mathcal{J} = \mathcal{A}\eta \quad , \qquad (3)$$

где $\mathcal{J}$ - ожидаемая скорость счета, имп/сек;

$\mathcal{A}$ - активность образующегося изотопа, распад/сек (рассчитывается по формуле 2);

η - эффективность регистрации гамма-излучения, имп/распад (определяется по таблицам [4] и зависит от выхода гамма-излучения и от эффективности счетчика при заданных геометрических условиях измерения).

Таким же образом можно предварительно рассчитать активности стандартов (эталонов), которые облучаются вместе с пробой.

В рассматриваемом методе облучению в реакторе подвергается диск диаметром 18 мм, толщиной 0,5–0,7 мм, весом 1,8 – 2 г, отштампованный из сплава (веркблея), полученного при пробирной плавке. Выбранные размеры являются оптимальными, и увеличение их нежелательно, так как при большом содержании золота в диске сказывается эффект экранирования нейтронов золотом, а также наблюдается самопоглощение гамма-излучения изотопа Au^{198} в свинце.

Свинцовые диски, содержащие золото как из проб, так и из эталонов, можно активировать в атомных реакторах любого типа, обеспечивающих плотность потока нейтронов в канале не ниже $n \cdot 10^{12}$ н/см^{2}сек при $n > 1$. Настоящий метод рассчитан на атомные реакторы типа ВВР с плотностью потока нейтронов в канале $2{,}6 \cdot 10^{12}$ н/см^{2}сек и ИРТ-2000 с плотностью потока $5 \cdot 10^{12}$ н/см^{2}сек[x]. Заказы на облучение проб оформляются через территориальные конторы в/о "Изотоп" или выполняются в специализированных лабораториях, располагающих атомным реактором.

В процессе применения методики могут возникнуть некоторые трудности вследствие мешающего влияния элементов-примесей, переходящих из материала пробы в свинцовый сплав. Наряду с золотом и серебром в сплав может перейти бо́льшая часть меди, олова, никеля, кобальта и частично сурьма и мышьяк. Однако определению золота мешают радиоактивные изотопы только тех элементов, энергия гамма-излучения которых близка к энергии Au^{198} или выше и период полураспада которых больше или равен периоду полураспада изотопа золота (приложение 1).

При определении золота помехи возникают сравнительно редко и полностью устраняются без применения дополнительных технических средств с помощью простых операций. Помехи

---

[x] Диски можно активировать также во вновь создаваемых реакторах, напр., в реакторе типа ИИН-3 ("Тидра") с плотностью потока нейтронов во внешнем канале $2 \cdot 10^{14}$ н/см^2 за импульс (длительность импульса 2–3 мсек).

от изотопов с небольшим периодом полураспада, в том числе Pb^{204m} и Cu^{64}, устраняются увеличением продолжительности "остывания" облученных проб.

Примечание. Если необходимо быстро определить золото, облучение в реакторах типа ИРТ-2000 и ВВР производят в кадмиевом экране толщиной до 0,5 мм, чем достигается уменьшение потока тепловых нейтронов, активирующих пробу, и, следовательно, существенное уменьшение интенсивности излучения мешающих радиоизотопов (в том числе Cu^{64}) по сравнению с интенсивностью золота. Золото, в отличие от мешающих элементов, имеет резонансную область, в которой сечение активации достигает I560 барн[8] (приложение I). При облучении же проб во внешних каналах реактора ИИН-3 ("Гидра") отношение интегрального потока тепловых нейтронов к потоку нейтронов с более высокой энергией $\Phi_т/\Phi_б$ равно 0,I то есть доля тепловых нейтронов мала, и отпадает надобность в применении кадмиевого экрана.

Влияние сурьмы не снимается при изменении спектра нейтронов, так как сурьма обладает близкими с золотом ядерно-физическими константами[8] (приложение I). Однако в гамма-спектре линии Au^{198} и Sb^{122} сравнительно хорошо разрешаются, и присутствие Sb^{122} не вносит существенных ошибок в количественное определение золота при условии, что ее содержание в пробе таково, что интенсивность линии 570 кэв превышает интенсивность линии 4I2 не более, чем в полтора раза.

Примечание. Если фотопик сурьмы выше фотопика золота в полтора раза, то из искаженной за счет сурьмы площади фотопика золота вычитают площадь фотопика эталона сурьмы, активированного вместе с пробами. Эту поправку вносят либо расчетным, либо аппаратурным методом. При этом ошибка определения золота увеличивается не более, чем на 3%.

Бо́льшая часть мышьяка в процессе пробирной плавки выгорает или переходит в шлак. Оставшееся небольшое количество мышьяка не влияет на определение золота, так как за время остывания пробы активность изотопа As^{76} заметно снижается. Натрий, в больших количествах присутствующий в материале пробы, при тигельной плавке полностью переходит в шлак и не мешает определению.

Другие элементы матрицы пробы, переходящие в свинцовый сплав, при кратковременном облучении и продолжительности остывания не менее полутора суток не мешают определению.

Чувствительность метода ограничивается содержанием золота в глете, используемом в пробирной плавке. Экспериментально при облучении верхблеев "холостых" плавок показано, что среднее содержание золота в глете составляет 2.10^{-3} г/т. Утроенная величина среднеквадратичной ошибки определения золота в холостых плавках определяет предел обнаружения данного метода, равный $3,6.10^{-7}$% ($3,6.10^{-3}$ г/т).

Расчетная величина относительной среднеквадратичной ошибки для содержания золота I,0 г/т составляет I0,8%, для содержания 50 г/т – 2,2%.

В таблице I приведены допустимые расхождения[9] между повторными определениями золота в диапазоне содержаний от 5,0 до 50 г/т. Фактически полученные величины расхождений (табл.2) имеют большой запас точности. Расхождения между повторными определениями для содержаний от I9,9 до 49,9г/т не превышают I3% отн.; для содержаний от I9,9 до 9,9 г/т – также I3%; для содержаний от I,0 до 9,9 г/т – 20%.

Запас точности для содержаний 20–50 г/т $(\frac{D\ табл.}{D\ расчетн.})$ составляет I,2; для содержаний I0–I9 г/т – I,87; для содержаний I,0–9,9 – I,84. Систематическая ошибка не составляет значительной величины.

Таблица I

Допустимые расхождения[9]

Содержание золота, %	Допустимые расхождения, отн.%
0,005 – 0,0099	9
0,002 – 0,0049	I5
0,00I – 0,00I9	23
0,0005– 0,00099	35

Таблица 7

Расхождения между повторными определениями золота пробирно-активационным методом по данным авторов

Содержание золота,%	Среднеквадратичная ошибка (σ)	Расхождения ($2{,}8\sigma$), отн. %
0,005 - 0,0099	-	-
0,002 - 0,0049	4,6	I2,8
0,00I - 0,00I9	4,4	I2,3
0,0005- 0,00099	6,8	I9,04

Стандартные образцы и эталоны

При массовом анализе проб на первом этапе работы лаборатории используются в качестве эталонов кружки из фильтровальной бумаги (бумажные эталоны) с нанесенным на них раствором с известным содержанием золота. Впоследствии бумажные эталоны, как менее удобные при производственном анализе, постепенно заменяются (процентов 70-80 всех эталонов) свинцовыми дисками проб с тщательно выверенным содержанием золота. Содержание золота контролируется пробирным методом по остатку веркблея после изготовления из него трех-четырех дисков для нейтронно-активационного определения и нейтронно-активационным методом по сравнению с большим числом бумажных эталонов. Если расхождение между результатами пробирного и нейтронно-активационного определения для содержаний I,0-I0 г/т не превышает 3%; I0-20 г/т - I,5%; 20-50 г/т - I% отн., а максимальный разброс в сопоставлении с бумажными эталонами (в цикле из пяти-шести сеансов активирования) не выше 2%, то такие диски считаются контрольными. Дискам присваивают номер. Дубликаты, то есть диски, изготовленные из того же веркблея, вводят в работу, а

ранее облучавшиеся диски направляют на тридцатидневную выдержку - "остывание".

Изготовление бумажных эталонов

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная d 1,40[x)], разбавленная 1:2;
2. Кислота соляная, 0,1 н. раствор;
3. "Царская водка" - смесь трех частей (по объему) соляной кислоты d 1,19 и одной части азотной кислоты d 1,40;
4. Спирт этиловый, ректификат (96%);
5. Золото металлическое анодное 99,98 пробы;
6. Пленка полиэтиленовая;
7. Фильтры с синей лентой.

Навеску металлического анодного золота (например, 0,1870 г) помещают в жаростойкий стакан, приливают 40-50мл царской водки, накрывают часовым стеклом и нагревают до полного растворения золота. Остывший раствор количественно переносят в мерную колбу на 100 мл с притертой пробкой. Стакан и стекло обмывают три-четыре раза небольшими порциями царской водки, сливают в ту же колбу, доливают до метки царской водкой, закрывают колбу пробкой и, слабо взбалтывая, тщательно перемешивают.

Таким образом получают запасной раствор золота, который может храниться в течение шести месяцев. Устойчивость раствора зависит от концентрации соляной кислоты - чем больше концентрация кислоты, тем устойчивее концентрация золота в растворе.

Из запасного раствора путем разбавления готовят рабочий эталонный раствор. Пипеткой, предварительно обмытой небольшой порцией запасного раствора, переносят в мерную колбу на 100 мл рассчитанный объем запасного раствора, доливают до метки 0,1 н. раствором соляной кислоты и тщательно перемешивают. Рабочий эталонный раствор устойчив в течение трех-пяти дней, поэтому его готовят каждый раз из

---

x) d - относительная плотность.

запасного раствора перед употреблением.

Из фильтров с синей лентой высекают кружки диаметром. I8 мм, укладывают их на промытую дважды этиловым спиртом (с помощью марлевого тампона) полиэтиленовую пленку и точечным касанием наносят из микропипетки определенное количество рабочего эталонного раствора. Сушат под стеклянным колпаком в лучах инфракрасной лампы. Поверх высушенных дисков накладывают полиэтиленовую пленку и с помощью фасонной головки (ø I8 мм) паяльника запечатывают (заплавляют края). На пленке проставляют номер эталона, содержание золота и дату.

Для работы рекомендуется набор эталонов трех серий с диапазоном содержаний от $n.10^{-6}$ до $n.10^{-4}$ г золота: I серия – $n.10^{-6}$; II серия – $n.10^{-5}$; III серия – $n.10^{-4}$г.

Качество бумажных эталонов проверяют, облучая их в реакторе и сопоставляя измеренные активности: разброс между эталонами в скорости счета под фотопиком не должен превышать в среднем 2%. Эталоны с отклонением от среднего значения более 2% отбрасываются.

Аппаратура и оборудование

А. Для измерения активности, для подготовки проб, стандартов и эталонов

I. Многоканальный гамма -спектрометр типа АИ-I28-2 или LP-4840.

2. Сцинтилляционный датчик УСД-I с кристаллом NaI(TI) 70 х 70.

3. Высоковольтный стабилизированный выпрямитель ВС-22 или блок ПВ-2.

4. Блок питания типа 59I-64[6].

5. Блоки свинцовые (дополнительная защита) типа БС-I00.

6. Свинцовые контейнеры КЛ-2,8 или КЛ-4,5.

7. Свинцовый сейф (для хранения стандартов и проб) типа ТСЗ, ССП и СЗ.

8. Бокс для разборки проб 6 К-НЖ, 6 К-СТ.
9. Дозиметр РК-1.
10. Весы аналитические типа ВЛА-200 М.
11. Электронная клавишная вычислительная машина "Искра-12".
12. Гидравлический пресс с усилением 4т.
13. Пресс-форма и штамп.
14. Инструмент дистанционный типа ИД.
15. Спектрометрические гамма-источники [5].

Б. Для пробирной лаборатории

1. Электрическая печь для тигельной плавки (ОКБ-328 на двенадцать тиглей).
2. Тигли шамотные емкостью 500-750 мл.
3. Весы ВЛТК-500.
4. Цифровой штамп с набором цифр для маркировки дисковых проб (размер цифр 2х2 мм).

Ход анализа

1. Подготовка проб и схема тигельной плавки

Описание пробирной плавки дано в виде схемы, так как метод пробирного анализа достаточно сложен и требует соблюдения многих условий, изложенных в ряде работ [11,12,15].

Навеску тонкоизмельченной (0,074 мм) пробы 200-400 г тщательно перемешивают на клеенке перекатыванием и разравнивают стеклянной палочкой в виде круга толщиной 8-12 мм. Материал для двух навесок отбирают квартованием. Величина навески (50 или 100 г) определяется предполагаемым содержанием золота. Для каждой пробы берут по две навески и получают два верклея.

Навеску тщательно перемешивают с шихтой. В состав шихты входят глет, флюсы (кислые и основные) и восстановитель (крахмал, декстрин, мука и пр.).

Примерный состав шихты для навески 50 г:

глет – 50–70 г;
сода – 60–80 г;
бура безводная – 10–20 г;
порошкообразное стекло – 8–10 г;
восстановитель – 2–4 г.

Для плавки выбирают шихту, которая дает для данного исследуемого материала легкоплавкий шлак.

Подготовленную смесь всыпают в бумажный пакет, сверху насыпают смесь соды и буры, помещают в шамотный тигель и плавят в печи при 1100–1150°С в течение 40–60 мин. В процессе плавки глет под действием восстановителя восстанавливается до металлического свинца. Капли свинца, проходя через расплавленную массу, растворяют благородные металлы. Свинцовый сплав собирается на дне тигля. В процессе плавки одновременно с глетом могут восстанавливаться и другие присутствующие в пробе в виде примесей окислы металлов (меди, сурьмы, мышьяка): Восстановленные металлы растворяются в свинцовом сплаве. При большом количестве примесей могут образоваться шпейза и штейн, способные растворять благородные металлы.

Породы, содержащие значительные количества мешающих примесей и сульфидов, требуют применения особых приемов плавки (предварительный обжиг, окислительно-восстановительный обжиг сульфидных руд, выщелачивание из пробы элементов, мешающих определению)[II].

По окончании плавки тигель вынимают из печи и выливают его содержимое в металлическую изложницу. После затвердевания сплава изложницу опрокидывают и отделяют шлак от свинца. Выход металлического свинца составляет 30–40 г.

При пробирном анализе полученный свинцовый сплав (веркблей), имеющий форму конуса, отбивают от шлака, отковывают молотком на наковальне, придавая ему форму куба, взвешивают, а затем купелируют. При пробирно-активационном определении механическая обработка веркблея не допускается, так как при отковке в сплав вбивается шлак, который загрязняет сплав главным образом соединениями натрия. В загрязненном сплаве после активирования нельзя выделить в гамма-спектре фотопик Au^{198}

2. Изготовление дисков из веркблеев

Свинцовые сплавы (веркблеи) очищают от шлака, слабо постукивая по ним молотком. Чтобы снять остатки шлака, веркблеи кипятят в воде в течение 30 минут, затем взвешивают их с точностью до второго знака.

После обработки из веркблеев прессуют диски. Веркблеи разрезают на несколько частей, каждую из которых расплющивают молотком на наковальне, закладывают в пресс-форму и доводят до толщины 0,5 мм гидравлическим прессом с усилением 4 т. Из полученной пластины высекают диск диаметром 18 мм, взвешивают его с точностью до второго знака и маркируют цифровым штампом. Для каждой пробы получают два диска (по одному из каждого веркблея), которые направляют на облучение.

3. Облучение свинцовых дисков

Активируемые пробы закладывают в контейнеры. При облучении проб и эталонов в канале реактора ВВР или ИРТ-2000 свинцовые диски упаковывают в стандартный контейнер, изготовленный из полиэтилена и имеющий форму стакана с крышкой диаметром 28 мм, высотой 100 мм и толщиной стенок 1,5-2 мм.

Диски складывают столбиком, равномерно распределяя в нем эталоны из расчета десять эталонов различных серий на 100-120 дисков.

Набор дисков заворачивают для уплотнения в полиэтиленовую пленку и помещают в контейнер, который затем устанавливают в пневмотранспортном устройстве канала или спускают в канал на тросике[x].

---

x) Перед облучением в реакторе типа ИИН-3 ("Гидра") свинцовые диски и стандарты (эталоны) упаковывают в специальную кассету с ячейками для дисков (приложение 5). Свинцовые диски проб и эталонов размещают по горизонтальным рядам в ячейки: при этом в каждый ряд закладывают по одному эталону каждой серии.

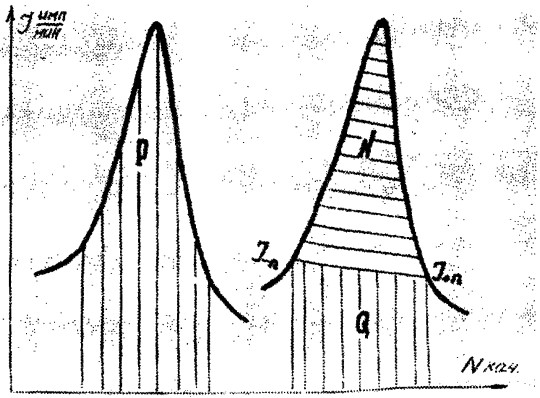


Рис.I. Пример определения границ площади фотопика Au^{198} при обработке сложного γ-спектра свинцового сплава.

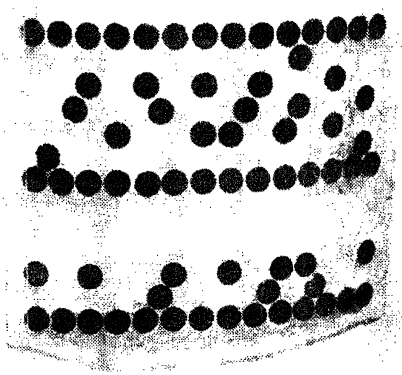


Рис.2. Кассета для облучения дисков на реакторе ИИН-3 ("Гидра").

Порядок, в котором укладываются пробы и эталоны в контейнер, а также их номера регистрируют в журнале (приложение 3).

Перед облучением составляют акт с указанием условий и режима облучения. Теоретически время облучения в реакторе ВВР или ИРТ-2000 рассчитывают на основании формулы (2) или так, как указано в справочниках[1,8]. Оптимальная величина наведенной активности составляет 1000-1500 расп/мин на 1.10^{-6} г Au в диске эталона, что является минимальным определяемым содержанием золота в пробе.

Для реакторов типа ВВР и ИРТ-2000 с плотностью потока нейтронов в канале $2,6.10^{12}$ и 5.10^{12} нейтр/см^{2}сек время облучения проб, содержащих 1 г/т Au и более, составляет 0,5-1 мин, время остывания - не менее трех суток. При применении кадмиевого экрана время облучения составляет 2-3 минуты, время остывания - 5-6 часов [x].

Полиэтиленовый контейнер или кассету с пробами и эталонами, облученными в канале реактора ВВР или ИРТ-2000, доставляют в бокс, из которого с помощью дистанционных инструментов его переносят в защитный свинцовый контейнер. Пробы находятся в свинцовом контейнере до истечения времени остывания, после чего производится дозиметрический контроль активности проб, и контейнер доставляют в измерительную лабораторию.

4. Измерение наведенной гамма-активности свинцовых сплавов проб и эталонов

Спектрометрические измерения (предварительные и основные) выполняют на анализаторах типа АИ-128-2 или LP-4840, укомплектованных сцинтилляционными датчиками типа УСД-1 с кристаллами NaI(Tl) 70x70 или в других анализаторах, обеспечивающих достаточную точность

[x] Время активирования в реакторе ИИН-3 ("Гидра") в импульсном режиме определяется продолжительностью вспышки и составляет приблизительно 3 мсек., время остывания - от 15-20 час. до трех суток, в зависимости от содержания золота в диске.

измерений и быстрый вывод информации. При выборе сцинтилляционных датчиков предъявляются повышенные требования к их разрешающей способности по γ-линии изотопа Cs^{137}, которая должна быть не хуже 10%. Улучшить разрешающую способность сцинтилляционного датчика можно тщательным подбором режима питания фотоэлектронного умножителя и выбором кристалла NaI(Tl). Выбранный измерительный комплекс собирают согласно его техническому описанию и снимают все физические характеристики.

Энергетическую шкалу гамма-спектрометра настраивают в диапазоне измеряемых энергий гамма излучений. Для этого используют образцовые спектрометрические гамма-источники - Hg^{203}, Cs^{137} и Y^{88} x). Для удобства работы на спектрометре и обсчета результатов измерений, а также для определения мешающих компонентов по их γ-линиям шкалу гамма-спектрометра градуируют таким образом, чтобы γ-линия изотопа золота находилась в сорок первом канале многоканального амплитудного анализатора АИ-128 или LP-4840. При необходимости стабильность и линейность шкалы спектрометра контролируют и корректируют входными блоками анализатора через 30-40 мин. после каждого включения и прогревания всего измерительного комплекса. Выбранный режим питания сцинтилляционного датчика поддерживают постоянным. Для уменьшения интенсивности натурального фона сцинтилляционный датчик снабжают дополнительной защитой из свинцовых блоков.

Облученные пробы и эталоны, прошедшие режим остывания, разбирают в боксе. Из них выбирают эталоны и подвергают их предварительному измерению для определения интенсивности γ-излучения, соответствующей каждой серии эталонов. По интенсивности эталонов классифицируют пробы. Пробы с наименьшей интенсивностью излучения поступают на измерения в первую очередь, с наибольшей интенсивностью оставляются в контейнерах для дальнейшего остывания.

---

x) Спектрометрические гамма-источники приобретают через территориальные конторы "Изотоп 5".

Анализируемые пробы и эталоны помещают в датчик непосредственно на корпус кристалла, закрытого диском из органического стекла толщиной 3 мм с ячейкой для проб в центре.

В процессе измерения определяют время регистрации наведенной активности, исходя из минимального статистически необходимого числа импульсов в канале, соответствующем γ-линии изотопа золота (1000 ÷ 1500 имп.).

При обработке результатов спектрометрических измерений вклад натурального фона можно не учитывать, если время измерения пробы не превышает 5-7 минут. При измерении слабоактивных проб, когда для набора информации требуется более продолжительное время измерения, фон должен быть исключен из результатов измерения.

Содержание золота вычисляют, обрабатывая цифровую информацию, выдаваемую цифропечатающим устройством многоканального спектрометра.

Номера измеряемых проб и эталонов, режим, дата и продолжительность их облучения, время остывания, дата и время измерения регистрируются в журнале измерений (приложение 3).

5. Вычисление результатов анализа

Для определения гамма-активности изотопа золота Au^{198} с энергией 412 кэв необходимо сосчитать число импульсов в фотопике.

Чтобы при вычислении содержания золота устранить влияние мешающих элементов, активность γ-излучения определяют по части N площади фотопика[3] (рис.1).

$$N = P - \theta \qquad (4)$$

или $$N' = \sum_{-n}^{+n} J_i - (n + \tfrac{1}{2})(J_{-n} + J_{+n}), \qquad (5)$$

где J_{-n}, J_{+n} - число импульсов в n-ом канале, приблизительно равное половине суммы импульсов в вершине фотопика и в каналах, соответствующих минимумам в спектре по обе стороны от пика;

$\sum_{-n}^{+n} J_i$ – сумма импульсов под фотопиком в каналах от – n до + n ;

Содержание золота (г/т) в анализируемых дисках вычисляют по следующей формуле:

$$m_x = \frac{m_{эт} N_{пр}}{N_{эт}} \cdot \frac{\theta_{пр}}{q_{пр}} \cdot \frac{10^6}{P_{пр}} , \qquad (6)$$

где m_x – содержание золота в пробе, г/т;

$m_{эт}$ – содержание золота в эталоне, г;

$N_{пр}, N_{эт}$ – сумма импульсов в фотопике пробы и эталона, вычисленная по формуле (5);

$P_{пр}$ – навеска материала пробы, г;

$\theta_{пр}$ – общий вес сплава (верклея), г;

$q_{пр}$ – вес диска, г

Для расчета в формулу (6) вводят значение суммы импульсов в фотопике эталона, близкое к значению суммы импульсов в фотопике пробы. Так, например, с эталонами I серии сравнивают пробы, активность которых превышает активность эталонов не более, чем в пять раз; с эталонами II и III серии сравнивают пробы, активность которых не более, чем в два–три раза больше или меньше активности эталонов.

Форма записи обсчета результатов измерений приведена в приложении 4. Так как каждая проба представлена двумя верклеями, содержание золота в пробе рассчитывают как среднее из двух результатов.

Техника безопасности

Выполнение пробирно-активационного определения золота связано с радиационной опасностью как при облучении проб, так и при измерении наведенной активности. Поэтому

техника безопасности при пробирно-активационном анализе на реакторах типа ВВР и ИРТ-2000[x] предусматривается специальными инструкциями [10,13,14].

При работе с радиоактивными веществами для конкретного случая нейтронно-активационного определения золота в свинцовых сплавах необходимо придерживаться следующих практических рекомендаций по технике безопасности:

1. Облученные пробы и эталоны как во время остывания, так и после измерения хранить только в свинцовом сейфе или контейнере.

2. Разбирать пробы и эталоны не ранее указанного срока остывания и после дозиметрического контроля.

3. Вскрывать контейнер и разбирать пробы только в боксе.

4. При разборке и измерении диски проб и эталонов брать только пинцетом.

5. Пробы, содержащие долгоживущие изотопы, сдавать как радиоактивные отходы, подлежащие захоронению, остальные диски проб и эталонов до полного остывания держать в защитных устройствах – сейфах, контейнерах, колодцах.

Литература

1. Алиев А.И. и др. Ядернофизические константы для нейтронного активационного анализа, Справочник. Атомиздат, 1969.

2. Анализ минерального сырья. Под общей редакцией Ю.Н.Книпович и Ю.В.Морачевского. Госхимиздат, 1959.

3. Боуэн Г., Гиббонс Д. Радиоактивационный анализ. Атомиздат, 1968.

4. Вартанов Н.А., Самойлов П.С. Прикладная сцинтил-

[x] На реакторах типа ИИН-3 ("Тидра") безопасность обеспечивается технологической схемой хода анализа и внутренними правилами работы в лаборатории.

ляционная гамма-спектрометрия. Атомиздат, М., 1969.

5. ВО "Изотоп". Набор образцовых спектрометрических гамма-источников (ОСГИ), М, 1970.

6. Каталог ВО "Изотоп". Блоки электронно-физической аппаратуры. М.,1968.

7. Лейпунская Д.И., Савосин С.И., Дрынкин В.П. и др. Нейтронно-активационный анализ геологических проб на золото с предварительной тигельной плавкой. Зав.лаб. № 12, 1971.

8. Маслов И.А., Лукницкий В.А. Справочник по нейтронно-активационному анализу. Из-во "Наука", Л.,1971.

9. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ, М.,1973.

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

11. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Под общей редакцией И.Ф.Барышникова. Изд-во "Металлургия", 1968.

12. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. Изд-во "Недра", 1970.

13. Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП-72. Госатомиздат, М.,1973.

14. Сивинцев Ю.В. Радиационная безопасность на ядерных реакторах. Атомиздат. М.,1967.

15. Шеллер В.Р., Поуэлл А.Р. Анализ минералов и руд редких элементов. Госгеолтехиздат, 1962.

16. Leipunskaya D.I., Savosin S.I. Journal of radio - analytical chemistry. vol.7, 1971.

Основные ядерно-физические константы золота и других элементов, переходящих в сверхблей при тигельной плавке[1,8]

№ п.п	Стабильный изотоп	Содержание изотопа в природной смеси %	Тип ядерной реакции на тепловых нейтронах	Период полураспада образовавшегося изотопа $T_{1/2}$	Сечение ядерной реакции, σ барн.	Макросечение Σ $см^2/г$	Резонансный интеграл J_R барн.	Энергия γ-квантов кэв	Выход γ-квантов на распад %
I	Cu^{63}	69,09	$Cu^{63}(n, \gamma)Cu^{64}$	I2,88ч.	4,3	$2,97.10^{-2}$	4,2	5II	38
2	As^{75}	I00	$As^{75}(n, \gamma)As^{76}$	26,8ч.	4,3	$4,33.10^{-2}$	40,3	650 560	6,3 38
3	Ag^{107}	5I,35	$Ag^{107}(n, \gamma)Ag^{108}$	2,4мин.	30	$I,3I.10^{-I}$	74	632 5II	I,9 0,2
	Ag^{109}	48,65	$Ag^{109}(n, \gamma)Ag^{110}$	253дн.	3,2	$8,6.10^{-3}$	8I,I	660 880	I00 80
	Ag^{109}	48,65	$Ag^{109}(n, \gamma)Ag^{110}$	24,5сек.	II3	$3,5.10^{-1}$	47,5	656	II,8
4	Sb^{121}	57,25	$Sb^{121}(n, \gamma)Sb^{122}$	2,75дн.	6,8	$I,93.10^{-2}$	I43	570	68,5
5	Au^{197}	I00	$Au^{197}(n, \gamma)Au^{198}$	2,7дн.	96	$2,93.10^{-I}$	I560	4I2 690	99 I

Приложение № 2

Журнал регистрации проб

№ № п.п	Лаборат. № пробы	Входящий № пробы заказчика	Навеска пробы, г	Вес веркблея и диска, г				Примечание
				I веркблея	I диска	II диска	Ш диска	
				П веркблея	УП диска	УШ диска	IX диска	
I	25925	585I0	50	28,885 25,435	2,0635 2,I523	2,0726 I,8275	2,0580 2,I050	
2	25929	585I4	50	25,93I 22,804	I,6582 I,8596	I,9378 2,09I4	I,8075 I,935	

№ I29 - ЯФ

Приложение № 3

Журнал измерений

№ № п.п	№№ проб эталонов	Дата и время облучения	Дата измерения	Время измерения	Продолжительность измерения, мин	Примечание
I	$604_{УП}$	6.УI.72 I5 ч. 54 мин.	7.УI.72	I3ч. 46 мин.	2	Пик Sb> пика Au в два раза
2	Эт.I2 $_{П}$	-"-	-"-	I3ч. 50 мин.	2	
3	604_{I}	-"-	-"-	I3ч. 53 мин.	2	

Приложение 4

Журнал вычислений

№№ пп	№ № проб и эталонов	Навеска пробы г	Вес сплава (веркблея) г	Вес диска пробы г	Содержание золота в диске эталона, г	Сумма имп. в фотопике золота имп/мин	Содержание золота в пробе г/т	Примечание
I	322_{II}	25	26,59	2,55	-	I7,028	4I,5	
2	$Эт.683_{УП}$	-	-	-	$I,0I \cdot I0^{-4}$	I6,709	-	
3	$I87_{II}$	50	2I,I7	2,I5	-	I9,756	22,7	
4	$I7I_{II}$	50	28,70	2,09	-	I0,800	I8,9	

№ I-23-КЗ

Приложение 5

Кассета для облучения дисков на реакторе ИИН-3 ("Тидра")

Кассету изготовляют из органического стекла толщиной 5 мм в виде пенала с ячейками для дисков. Крышку изготовляют из того же материала толщиной 2 мм. Площадь кассеты ограничивается размерами канала реактора и шириной активной зоны. Ячейки для дисков диаметром I9 мм и глубиной I,5 мм высверливают фрезой с максимальной частотой , чтобы использовать всю полезную площадь кассеты. Кассету с высверленными ячейками прогревают вместе с крышкой в кипятке до размягчения и выгибают по радиусу, соответствующему радиусу корпуса атомного реактора. Направляющие пазы для крышки приклеивают к кассете после выгибания.

На рис. 2 показана собранная кассета с частично заполненными ячейками.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 – Х № 53 – Х	№ I03 – Х
№ 92 – Х	№ II3 – Х
№ 90 – Х	№ II5 – Х
№ 9 – ЯФ	№ II6 – ЯФ
№ I3 – Х	№ II9 – Х

Заказ № 28. Л-64752. 27.XI.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