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



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 87-ЯФ

ОЛОВО

МОСКВА
1969

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 I954 г. № 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 № 87-ЯФ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ ОЛОВА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ОЛОВЯННЫХ РУДАХ НА ПРИБОРЕ МАК—1 ПО РЕЗОНАНСНОМУ ПОГЛОЩЕНИЮ ГАММА—КВАНТОВ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 87-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 16 от 23 июня 1969 г.)

Председатель НСАМ

В.Г.Сочеванов

Председатель секции
ядерно-физических методов НСАМ

А.Л.Якубович

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 87-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 16 от 23 июня 1969г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 июля 1969 года.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ ОЛОВА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ОЛОВЯННЫХ РУДАХ НА ПРИБОРЕ МАК-1 ПО РЕЗОНАНСНОМУ ПОГЛОЩЕНИЮ ГАММА-КВАНТОВ[x)]

Сущность метода

Метод, разработанный В.М.Запорожцем, В.М.Ратниковым, Г.Н.Цигельницким и В.К.Рябкиным, основан на способности ядер изотопа Sn^{119}, входящих в SnO_2, резонансно поглощать гамма-кванты с энергией 23,8 кэв, испускаемые радиоактивным источником $Sn^{119m}O_2^1$. Эффект резонансного поглощения гамма-квантов ("Ядерный гамма-резонанс"-ЯГР, "Эффект Мессбауэра"-ЭМ) наблюдается, если источник гамма-квантов неподвижен относительно поглотителя; если же источник движется относительно поглотителя с некоторой скоростью, то за счет эффекта Допплера энергия гамма-квантов изменяется, и условия резонанса нарушаются.

Величина эффекта ε резонансного поглощения определяется как относительное изменение интенсивности гамма-излучения, регистрируемого сцинтиляционным счетчиком при двух измерениях: с неподвижным источником (N_0) и с источником, перемещающимся (колеблющимся) относительно поглотителя со скоростью более 1 мм/сек (N_∞), достаточной для нарушения условий ЯГР.

---

x) Внесена в НСАМ Всесоюзным Научно-исследовательским институтом ядерной геофизики и геохимии МГ СССР, 1967 г.

$$\varepsilon = \frac{N_\infty - N_0}{N_\infty} \cdot 100 \qquad (1)$$

Величина эффекта ε зависит от количества ядер изотопа Sn^{119} в двуокиси олова, содержащейся в пробе. В соответствии с формулой, приведенной в работе Н.Н.Шумиловского и др.[4]

$$\varepsilon = \alpha f [1 - e^{-K x} \mathcal{J}_0(Kx)] \qquad (2)$$

где: α - коэффициент, характеризующий величину нерезонансного фона источника;

f - вероятность испускания источником резонансных гамма-квантов;

$\mathcal{J}_0$ - функция Бесселя первого рода нулевого порядка;

K - коэффициент, характеризующий величину резонансного поглощения гамма-квантов при концентрации поглощающего элемента, равной единице.

X - концентрация резонансно поглощающего элемента, выраженная в весовых единицах[x].

Так как содержание изотопа Sn^{119} в природной смеси изотопов олова неизменно (8,5%), то по величине эффекта ЯГР можно судить о содержании двуокиси олова в анализируемой пробе. Основной особенностью метода является его полная нечувствительность к присутствию в пробах других форм соединений олова, кроме окисной.

Для анализа используют портативный прибор типа МАК-1 (Мессбауэровский анализатор касситерита), выпускаемый промышленностью[2], применительно к которому и составлена настоящая инструкция.

Методика предусматривает использование этого прибора для количественного определения олова в порошковых пробах руд, минералов, горных пород и продуктов обогащения при его содержании от 0,05% до 5%. Метод проверялся на пробах ряда оловорудных месторождений. Метод применим как в стационарных,

[x] Размерность величин K и x зависит от принятого способа выражения концентрации.

так и в полевых лабораториях. По точности результаты определения укладываются в допустимые расхождения (см.табл.1).

Таблица 1

Допустимые расхождения [3]

Содержание олово, абс. %	Допустимые расхождения отн. %
2,0 - 4,99	12
1,0 - 1,99	15
0,5 - 0,99	19
0,2 - 0,499	28
0,1 - 0,199	37
0,05- 0,099	47

Реактивы и материалы

Измельченный до $\leq$ 200 меш, не содержащий олова природный материал с удельным весом не более 2,5 (кварц, известняк) для разбавления проб, содержащих более 5% олова (разбавитель).

Аппаратура

Прибор МАК-1, серийно выпускаемый промышленностью, в комплект которого входят: пульт, измерительная головка (для работы с порошковыми пробами) с источником $Sn^{119m}O_2$ интенсивностью несколько единиц милликюри, блоки питания от сети и батарей, весы с разновесами, комплект эталонных фильтров, чашки для проб, пуансон для разравнивания проб, ремонтные принадлежности и запасные части, техническое описание прибора. Период полураспада источника 270 дней, что обеспечивает работу прибора без смены источника в течение 1,5 - 2 лет

Эталоны

Для градуировки прибора можно использовать два типа эталонов:

1. Комплект из 12 эталонных фильтров, прилагаемый заводом-изготовителем к прибору. Эталоны представляют собой диски из органического стекла площадью 8 $см^2$ и толщиной 2 мм, содержащие в своем составе взвесь порошка SnO_2. Поверхностная плотность олова (мг/$см^2$) имеет следующие значения: 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0; 4,8; 5,6; 6,4; 7,2; 8,0; 8,8; 9,6 (указано на фильтре).

2. Естественные пробы руд обследуемого района. Подбирают не менее 10 проб с содержаниями, равномерно распределенными в диапазоне 0,05 - 5% олова в форме двуокиси. Содержание SnO_2 должно быть установлено наиболее надежными методами.

Ход анализа

А. Подготовка пробы к анализу. Анализируют сухие[x], тщательно перемешанные пробы, измельченные до 250 меш, весом от 1 до 3 г, в зависимости от содержания олова. Пробы взвешивают на весах, входящих в комплект прибора, с точностью ± 10 мг (можно использовать и более точные весы, например, аналитические). Навеску пробы насыпают в чашку из органического стекла и разравнивают сначала ложечкой, а затем пуансоном.

Б. Подготовка прибора к работе. Прибор после включения "прогревают" в течение 5 минут и снимают защитную крышку с источника. Определяют число импульсов N_0 за 20 секунд при каждом положении переключателя "Усиление", после чего переключатель устанавливают в положение, соответствующее наибольшей скорости счета. Этим обеспечивается совмещение "окна" дифференциального дискриминатора прибора с положением фотопика, соответствующего гамма-излучению Sn^{119m} с энергией 23,8 кэв.

---

x) При повышенной влажности воздуха пробы перед анализом необходимо высушить при 105°С.

В. Контроль исправности прибора. На место пробы в прибор устанавливают эталонный фильтр 9,6 мг/см^2. Тумблером "генератор" включают вибратор источника и, перемещая тубус измерительной головки, устанавливают скорость счета 10 – 15 имп/сек. при коэффициенте пересчета 1:256 или 1:128 (при большей скорости возможны просчеты импульсов счетчиком). Далее считают количество импульсов за 1 мин. при включенном (N_∞) и выключенном (N_0) генераторе и вычисляют эффект ЯГР по формуле (1).

Результаты измерений по п.Б и В заносят в соответствующие графы журнала измерений (см.табл.4).

С прибором начинают работу, если величина ε, измеряемая с фильтром 9,6 мг/см^2, не менее 16%. Меньшее значение свидетельствует о неисправности прибора. Контроль положения фотопика и величины эффекта на фильтре 9,6 мг/см^2 повторяют в конце рабочего дня, а также если возникает сомнение в правильности работы прибора. При нормальной работе прибора значения ε не должны изменяться более чем на ± 1% абс., а положение переключателя "усиление" – более чем на ± 1 деление в течение рабочего дня.

Г. Выполнение определения. Подготовленную к анализу пробу весом 3 г устанавливают на контейнер датчика. Скорость счета при включенном вибраторе доводят до 10-15 имп/сек. Определяют величину эффекта по данным измерений N_0 и N_∞, длительностью каждое по 1 мин. Если $\varepsilon <$ 10%, то измерения продолжают с той же навеской. Если $\varepsilon >$ 10%, то приготовляют пробу весом 1 г. Далее измерения N_0 и N_∞ по 1 мин. чередуют до набора необходимого суммарного числа импульсов ΣN_∞ (с учетом коэффициента пересчета), обеспечивающего требуемую статистическую точность (табл.2).

Если при навеске 1 г эффект $\varepsilon >$ 13% (содержание олова > 5%), то для обеспечения надлежащей точности определения необходимо разбавить пробу, чтобы концентрация олова не выходила из диапазона 0,2 – 5%.

Пробу смешивают с разбавителем и тщательно перемешивают. Разбавленную пробу анализируют по обычной методике. Величину навески определяют по данным табл.2.

Таблица 2

Условия анализа, обеспечивающие необходимую точность определения

Навеска, г	ε,%	ΣN_∞
3	до 1,3	$1{,}5 \times 10^6$
	1,3 - 2,5	6×10^5
	2,5 - 10	3×10^5
1	до 7	6×10^5
	7 - 13	3×10^5

Особые случаи

1. При работе с пробами, содержащими большое количество тяжелых элементов (свинец, цинк, вольфрам), не всегда можно брать навеску 3 г вследствие значительного поглощения веществом пробы гамма-излучения с энергией 23,8 кэв. В этих условиях надо брать такую навеску, чтобы при том же положении тубуса датчика скорость счета при чашке с пробой и при пустой чашке различалась не более,чем в 50 раз. Суммарное число импульсов при уменьшенных навесках необходимо набирать в соответствии с данными табл.3.

2. При анализе руд кварц-касситеритового состава с низким содержанием касситерита допустимо увеличение навески до 4-5 г с набором количества импульсов, указанного в табл.2 для навески 3 г. Это обеспечивает повышенную точность определения малых содержаний касситерита (меньше 0,1%).

Таблица 3

Условия анализа проб, содержащих тяжелые элементы

Навеска 1 г		Навеска 2 г	
ε, %	ΣN_∞	ε, %	ΣN_∞
0,2	2×10^7		
0,2 - 0,5	1×10^7	0,5	6×10^6
0,5 - 1	6×10^6	0,5 - 1	5×10^6
1 - 2	3×10^6	1 - 2	1×10^6
2 - 4	1×10^6	2 - 4	6×10^5
4 - 7	6×10^5	4 - 7	4×10^5
> 7	3×10^5	7 - 13	2×10^5

Градуировка прибора

Построение градуировочного графика

Для построения графика зависимости эффекта ε от величины ρ_S измеряют величину ε для всех приложенных к прибору эталонных фильтров. По оси абсцисс откладывают значения ρ_S, обозначенные на фильтрах, а по оси ординат - полученные значения ε, и проводят по точкам плавную линию (рис.1).

Вместо эталонных фильтров можно использовать естественные пробы руд с известным содержанием олова, для которых величину ρ_S (мг/см^2) рассчитывают по формуле:

$$\rho_S = \frac{C \cdot P}{0,8},$$

где C - содержание олова в пробе, %

P - навеска, г.

Для обеспечения необходимой статистической точности при каждом измерении соблюдают условие $\Sigma N_\infty \geq 10^6$ импульсов

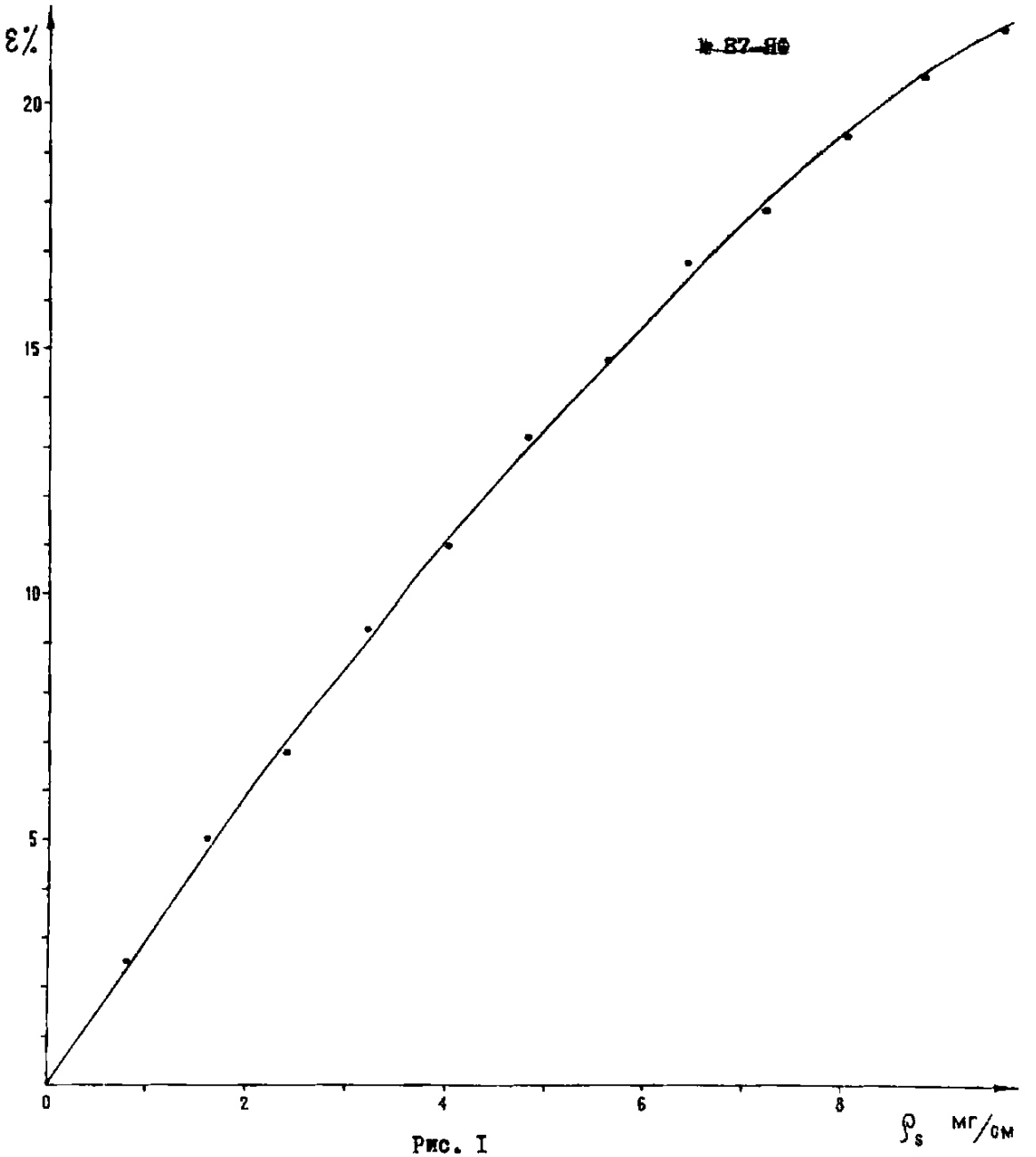


Рис. I

Градуировочный график прибора МАК-I

Для исключения субъективных ошибок желательно, чтобы все измерения выполнялись дважды разными операторами.

При непрерывной эксплуатации прибор эталонируют ежемесячно, а также после ремонта, смены кристалла, источника или ФЭУ.

Вычисление результатов анализа. Величину эффекта ε в % вычисляют по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Sigma N_{\infty} - \Sigma N_0}{\Sigma N_{\infty}} \cdot 100$$

По градуировочному графику определяют поверхностную плотность олова ρ_S мг/см^2.

Содержание олова (C_{Sn},%) в пробе вычисляют по формуле:

$$C_{Sn} = \frac{\rho_S \cdot 8 \cdot 100}{P \cdot 1000} = 0{,}8\frac{\rho_S}{P} \qquad (3)$$

где: P - вес пробы, г

ρ_S - поверхностная плотность пробы, мг/см^2

8 - площадь чашки, см^2.

Результаты измерений и расчетов записывают в журнал анализов по форме, приведенной в табл.4.

Техника безопасности

Ввиду небольшой активности источника (несколько единиц милликюри) и малой энергии гамма-излучения (23,8 кэв) прибор при работе безопасен для обслуживающего персонала.

После окончания работы контейнер с источником необходимо закрывать защитной крышкой.

Заменять источник необходимо за свинцовым стеклом толщиной не менее 5 мм.

При ремонте прибора необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с электронной и высоковольтной аппаратурой.

Операторы должны пройти инструктаж по технике безопасности при работе с радиоактивными веществами.

Таблица 4

Форма журнала анализов порошковых проб прибором МАК-1

Дата

Прибор №

Дата эталонирования

Оператор

Проверка положения фотопика время:

Контроль на фильтре 9,6 мг/см^2

№ канала "усиление"	2	3	4	5	6	7	8
Кол-во имп. за 20 сек.		105	124	133	139	130	112

N_∞	N_0	$N_\infty - N_0$	ε,%
632	494	138	
638	496	137	
630	495	185	
Σ 1895		Σ 410	21,6

№ № п.п	№ № проб	Навеска г	Коэф. пересчета	N_0	N_∞	ΔN	ε,%	ρ_S мг/см^2	C,%	Примечание
1.	332	3	1:256	697	721	24				
				696	721	25				
				692	719	27				
					Σ 2161	Σ 76	3,51[x]	1,18[xx]	0,31[xxx]	
2.	198	3	1:256	516	620	104	16,8			Переход к навеске 1 г
		1	1:256	780	834	54				
				782	831	49				
				779	833	54				
				Σ	2498	Σ 157	6,28	2,15	1,72	

x) Вычисляется по формуле 1. xx) Снимается с эталонировочного графика. xxx) Вычисляется по формуле 3.

№ 87-ЯФ

Литература

1. Гольданский В.И. Эффект Мессбауэра и его применение в химии. М., 1962.

2. Доленко А.В., Егизаров Б.Г.,Исаков Л.М. Ядерные гамма-резонансные приборы для научных исследований и прикладных задач. Сб.Ядерное приборостроение. Атомиздат, 1967.

3. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства Геологии СССР, 1968 г.

4. Шумиловский Н.Н. и др. Радиоизотопные и рентгеноспектральные методы. Изд.Энергия. М-Л, 1965.

Сдано в печ. 9/УП-69г. Подписано к печ.12/УП-69г.
Л72186 Заказ № 64. 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
П.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
Ш.	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.	2
УП.	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.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru