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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 73-ЯФ

БОР

МОСКВА
1968

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 1 ноября 1954 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 № 73-ЯФ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА НЕЙТРОННО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, МИНЕРАЛАХ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция №73-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

/Протокол № II от 27-28 июня 1967 г./

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции ядерно-физических методов А.Л.Якубович

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 73-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам /протокол № 11 от 27-28 июня 1967 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с 15 декабря 1967 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА НЕЙТРОННО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, МИНЕРАЛАХ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ[x)]

Сущность метода

Нейтронно-абсорбционный метод определения бора и первые образцы аппаратуры типа "НИХ-2" разработаны в 1957 г. В.К.Христиановым и др.[3]. В дальнейшем методика дорабатывалась применительно к созданной сцинтилляционной аппаратуре типа "Нейтрон" и РАП-2М[2,4].

Нейтронно-абсорбционный метод определения бора основан на способности ядер изотопа B^{10} поглощать тепловые нейтроны.

Основные элементы, входящие в состав горных пород и минералов, обладают сечениями поглощения тепловых нейтронов, которые измеряются долями или единицами барн, в то время как для бора эта величина составляет 750 барн[2,3,4].

Взаимодействие нейтронов с веществом по схеме

$$_5B^{10} + n \longrightarrow {}_3Li^7 + {}_2He^4$$

обусловлено чисто ядерными процессами и не зависит от химического и агрегатного состояния вещества.

Практически способ определения бора заключается в просвечивании анализируемого образца потоком тепловых нейтронов. Степень

---

x/ Внесена в НСАМ лабораторией ядерно-физических и изотопных методов анализа ВИМСа, 1967 г.

ослабления нейтронного потока служит мерой содержания поглощаемого элемента в пробе.

Поскольку кроме бора значительно поглощают нейтроны литий, кадмий, гадолиний и некоторые другие элементы /см.табл. I/, то анализ можно вести лишь в отсутствие мешающих элементов или при постоянном и известном их содержании.

Влияние поглощающих нейтроны элементов можно учесть, пользуясь таблицей I, в которой показано, какое содержание их эквивалентно 0,I% B_2O_3.

Таблица I

Элементы	Li	Cl	Mn	Cd	Hg	Gd
Содержание элементов /%/, эквивалентное по поглощению 0,I% B_2O_3	0,215	2,38	9,4	0,I07	I,2	0,007

Существенное влияние на правильность определения оказывает присутствие в пробе атомов водорода, завышающее результаты анализа. Степень завышения зависит от геометрических условий измерения. Цифровые данные имеются в методических описаниях, прилагаемых к каждому прибору. В количествах, влияющих на точность анализа, водород присутствует лишь в рудах осадочного и вулканогенно-осадочного типов. В достаточно разбавленных водных растворах, где содержание водорода можно считать постоянным, завышение результатов анализа также постоянно и может быть учтено.

Порог чувствительности метода / γ / оценивают по колебанию вещественного состава анализируемых образцов и по влиянию мешающих элементов. Для руд эндогенного типа порог чувствительности составляет

0,03% B_2O_3 за исключением людвигит-магнетитовых руд, для которых эта величина определяется возможными колебаниями содержания железа и достигает 0,07% B_2O_3. Для руд осадочного и вулканогенно-осадочного типа порог чувствительности составляет 0,35-0,40% B_2O_3. Такое большое значение объясняется влиянием хлора и водорода, но при подборе эталонов того же состава, что и исследуемые руды, эту величину можно снизить до 0,1% B_2O_3.

Метод позволяет определять бор как в порошковых, так и в жидких пробах при любом его содержании, превышающем порог чувствительности. Погрешность определения укладывается в допустимые расхождения.

Таблица 2

Допустимые расхождения[1]

Содержание B_2O_3, %	Допустимые расхождения, отн. %
5-40	8-2
2-5	13-8
1-2	20-13
0,2-1	30-20
0,05-0,2	45-30

Реактивы и материалы

1. Эталоны порошковые, три серии. Изготовляют на основе силикатных пород, магнетитовых руд и вмещающих пород осадочных месторождений. В качестве эталонов могут быть использованы тщательно проанализированные другими методами пробы одного и того же или близкого состава. Рекомендуемое содержание B_2O_3 в каждой серии: 0,0; 0,1; 0,5; 1,0;

5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0%. Однако серия может быть сокращена или расширена в зависимости от диапазона определяемых концентраций. Первый эталон шкалы, "пустая порода" (0,0% B_2O_3); , представляет собой образец, содержащий не выше 0,01% B_2O_3 и по своему вещественному составу близкий к анализируемому материалу.

Для изготовления порошковых эталонов рекомендуется использовать аморфный бор, который легко перемешивается с материалом основы. При расчете навесок необходимо учитывать паспортные данные о содержании бора в реактиве в пересчете на B_2O_3.

Аппаратура

1. Приборы "РАП-2М"и "Нейтрон",комплектуемые емкостями для насыпки проб и полониево-бериллиевыми источниками нейтронов мощностью порядка 20-30 мкюри /$3,5.10^4$ - $5,5.10^4$ н/сек/[x].

2. Лабораторные технические весы.

3. Аналитические весы для взвешивания аморфного бора при изготовлении эталонных образцов.

Ход анализа

А. Подготовка прибора к работе

Правила обращения с приборами подробно изложены в руководствах, а в настоящем разделе приводятся лишь самые общие указания.

Прибор включают за 20 минут до начала работы, чтобы он предварительно прогрелся. Прежде всего необходимо проэталонировать прибор одной из серий эталонов, наиболее близкой по составу к анализируемому материалу.

---

x/ См.инструкции к приборам.

Прибор эталонируют каждым эталоном выбранной серии в одних и тех же геометрических условиях и, по мере возможности, одними и теми же навесками эталонов. Точность взвешивания эталонов должна быть не меньше 0,1 г. В начале и в конце эталонирования измеряют контрольную пробу. Расхождения между отсчетами в начале и в конце измерений контрольной пробы не должны превышать 1-2% относительных. Контрольная проба и эталоны измеряют трижды, каждый раз в течение трех минут. По результатам эталонирования строят калибровочный график. По оси абсцисс откладывают содержание B_2O_3/%/, по оси ординат- относительную скорость счета импульсов, которая равна $\frac{N_1}{N_0} \cdot 100$, где N_1 -число импульсов за единицу времени при измерении соответствующего эталона, N_0 - число импульсов за единицу времени при измерении контрольной пробы.

Использование относительной скорости счета исключает влияние распада источника и позволяет пользоваться калибровочной кривой в течение длительного времени.

Степень ослабления нейтронного потока зависит от содержания бора. Наиболее выгоден для проведения анализа случай, когда при площади обычно применяемой измерительной тарелочки 10 $см^2$ содержание B_2O_3 в пробе составляет 0,07-3,0 г.

Б. Определение бора

Анализируемую пробу помещают в контейнер наибольшей емкости. Объем пробы должен быть равен объему эталона, что иногда соответствует и равенству весов. Содержание бора рассчитывают с помощью калибровочного графика, построенного по результатам измерений эталонов в тех же измерительных тарелочках. Измеряют скорость счета в импульсах для анализируемой пробы / $N_{пр}$ / и вычисляют для нее относительную

скорость счета /%/ $\frac{N_{пр}}{N_0} \cdot 100$.

Содержание B_2O_3 в пробе находят по формуле:

$$Q_{пр} = Q \cdot \frac{P_{эт}}{P_{пр}} ,$$

где: $Q_{пр}$ – искомое содержание B_2O_3 в пробе, %;

Q – содержание B_2O_3 в пробе, найденное по калибровочному графику, %;

$P_{эт}$ – вес эталона, г;

$P_{пр}$ – вес пробы, г.

Если содержание B_2O_3 настолько велико, что количество окиси бора во взятой навеске выходит за пределы оптимальных условий измерений, необходимо повторить определение с меньшей навеской. При этом должно быть соблюдено условие: $Q_{пр} \cdot P_{пр} < 0{,}3$ г.

а. Определение бора в порошковых пробах в присутствии некоторых мешающих элементов. Наиболее типичными мешающими определению бора элементами являются железо, водород и хлор.

Железо – характерный элемент для магнетит-людвигитовых борных руд. При определении бора в "чистых" магнетитах / $\sim$ 70% Fe / получаются завышенные на 0,2% результаты определения B_2O_3. Подбор эталонов с содержанием железа, соответствующим среднему содержанию его в исследуемом материале, снижает ошибку до 0,1–0,07% B_2O_3.

Водород – характерный элемент, входящий в форме кристаллизационной воды в состав борных минералов и вмещающих пород. Влияние водорода /а следовательно, и воды/ на точность определения бора связано с тем, что он дополнительно рассеивает нейтроны. Для уменьшения влияния переменного содержания воды анализ проводят в "тонких слоях". Навеску пробы 1 г распределяют равномерно по поверхности малого плоского контейнера, входящего в комплект установки, и выполняют измерения по обычной методике. Прибор в этом случае градуи-

руют по навескам эталона I г. Этим способом можно определить бор с точностью ±10% относительных при содержании от 7% и более B_2O_3. Желательно при определении бора этим методом подбирать эталоны соответствующего состава /на гипсовой, глинистой основе/. Пробы с содержанием ниже 7% B_2O_3 и с переменным содержанием воды следует сравнивать с эталонами того же состава. При этом допускается отклонение содержания воды в отдельных образцах от содержания ее в эталонах не более чем на 5-7%. При измерениях применяют специальные фигурные стаканы.

Хлор - характерный элемент для руд галогенно-осадочного типа. Присутствие 2,38% хлора завышает результат определения B_2O_3 на 0,1%. Встречаемые в соленосных толщах содержания этого элемента могут вносить ошибку до 2-2,5% в результаты определения B_2O_3. При постоянном содержании хлора используют серию эталонов, изготовленных на близкой по составу основе. При переменном содержании хлора следует пользоваться методикой раздельного определения бора и хлора, основанной на большой растворимости хлористых солей в воде. Эта методика заключается в следующем. В порошковой пробе, в которой предполагается присутствие хлора, определяют содержание бора / $Q_{пр}$ / обычным способом. Чтобы определить поправку на содержание хлора, навеску 10 г порошковой пробы помещают в стеклянный сосуд и приливают 40 мл воды. Перемешивают, дают отстояться в течение 5-10 минут, осторожно отбирают пипеткой 20 или 25 мл прозрачного раствора, переносят в чистый контейнер и определяют в растворе содержание хлора на приборе /см. определение бора в растворах/. Прибор предварительно эталонируют жидкими пробами с известным содержанием хлора /растворы NaCl / в таких же объемах. Найденное в растворе содержание хлора /%/ пересчитывают на содержание его в порошковой пробе, умножая на 4 /так как

содержавшийся в порошковой пробе хлор перешел в раствор, объем которого равен 40 мл/. Чтобы пересчитать найденное содержание хлора на эквивалентное количество B_2O_3, навеску хлористого натрия или пробу с известным содержанием хлора / Q_{Cl} / и не содержащую бора измеряют на приборе. По калибровочному графику определяют, какому содержанию бора / $Q_{B_2O_3}$ / по степени поглощения нейтронов соответствует данное содержание хлора.

$$K = \frac{Q_{B_2O_3}}{Q_{Cl}}$$

Коэффициент "К" обычно лежит в пределах 0,050-0,043 /т.е. 1% хлора соответствует по степени поглощения нейтронов 0,050-0,043% B_2O_3/.

Таким образом, истинное содержание бора / $Q_{ист}$ / определяется по разности между найденным содержанием бора и пересчитанным на B_2O_3 содержанием хлора: $Q_{ист} = Q_{пр} - K \cdot Q_{Cl}$.

Точность определения хлора в пересчете на содержание его в порошковой пробе составляет 3-5% абсолютных; точность определения бора в присутствии хлора составляет 0,15-0,25%.

б. Определение бора в растворах. Принцип определения бора в растворах тот же, что и в порошковых пробах, однако методики несколько различаются. Установку следует эталонировать обязательно жидкими эталонами того же химического состава, что и анализируемые растворы. Необходимо, чтобы вес /объем/ анализируемых проб строго соответствовал весу /объему/ эталонов. Расхождение в весе и введение поправки недопустимо. При идентичном составе эталонов и анализируемых проб пороговая чувствительность составляет 0,1 г/л B_2O_3.

Безопасность работы с установками "РАП-2М" и "Нейтрон" гарантируется малой мощностью применяемого источника /5-6.$10^4 \frac{н}{сек}$/ .

Анализ можно выполнять в любых помещениях с соблюдением элементарных правил обращения с источниками нейтронов, изложенных в инструкциях к установкам.

Литература

I. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960 г., и изменения и дополнения к ней, 1962 г.

2. Остроумов Г.В. Нейтронный анализ на бор руд скарнового типа. Разведка и охрана недр № 5, 1961 г.

3. Христианов В.К., Попов Г.Н., Чернова А.А. Определение содержания бора нейтронным методом в полевых условиях, "Геохимия", 1967 г.

4. Якубович А.Л., Зайцев Е.И. Ускоренное определение бора, лития, кадмия и некоторых других элементов на установке типа "Нейтрон". Зав. лаб. № 7, 1962 г.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректоры Л.Д.Шалина
Н.А.Плотникова

Сдано в печать 19/XII-67г. Подписано к печ. 29/IУ-1968г.
Д53340 Заказ 90 Уч.изд.л.0,5 Тираж 320

Москва, Старомонетный пер.,29. 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.	2
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