

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



Научный совет по аналитическим
методам

Ядерно-физические методы
Инструкция №216-Х/ЯФ

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В РУДАХ,
ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Методика III категории

Москва
1985

№ 216-Х/ЯФ

РАЗРАБОТАНА: Всесоюзным научно-исследовательским институтом минерального сырья (ВИМС)

ИСПОЛНИТЕЛИ: М.Б.Ширяева, канд. г.-м. наук; Л.Н.Любимова, канд. хим. наук; Ю.П.Салмин; К.Н.Рюмина; М.А.Татаркин; Н.А.Левина.

ПРЕДСТАВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ: Научным советом по аналитическим методам при ВИМСе (протокол № 43 от 14.ХП.83)

| | |
|--|---------------|
| Председатель НСАМ | Г.В.Остроумов |
| Председатель секции ядерно-физических методов | А.Л.Якубович |
| Ученый секретарь НСАМ | Р.С.Фридман |

УТВЕРЖДЕНА: Всесоюзным научно-исследовательским институтом минерального сырья "28" *М.А.С.* 1985 г.

Зам.директора Г.В.Остроумов

СОГЛАСОВАНО: Зам.начальника Техниче-
ского управления
Мингео СССР

И.И.Малков

Инструкция составлена и аттестована в соответствии с
ОСТ 41-08-205-81 "Управление качеством аналитической работы.
Порядок и содержание работы по аттестации методик количествен-
ного анализа минерального сырья".

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В РУДАХ, ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Назначение и область применения методики

Методика предназначена для определения $2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-2}\%$ рения в медных, медно-молибденовых, медно-магнетитовых рудах, силикатных горных породах, силикатных минералах и молибденитах. Определению рения мешает золото, если его содержание более чем в 1000 раз превышает содержание рения.

Сущность методики анализа

Нейтронно-активационный метод определения рения заключается в образовании под действием тепловых нейтронов ядерного реактора радионуклида ^{186}Re ($T_{1/2} = 90$ ч) из стабильного нуклида ^{185}Re , его радиохимическом выделении и измерении интенсивности гамма-излучения ^{186}Re с энергией гамма-квантов 137 кэВ.

Пробы и образцы сравнения, упакованные в алюминиевую фольгу, облучают в потоке тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ н/(см²·с) в течение 22 час. Продолжительность "остывания" составляет не менее трех суток.

Определению рения мешают радионуклиды, энергия гамма-квантов которых близка к 137 кэВ, а именно: ^{75}Se (136 кэВ); $^{99}\text{Mo} + ^{99\text{m}}\text{Tc}$ (140 кэВ)*; ^{175}Yb (138 кэВ); ^{181}Hf (137 кэВ); ^{193}Os (139 кэВ).

Мешает также комптоновский фон от более жесткого гамма-излучения радионуклидов ^{46}Sc , ^{59}Fe , ^{74}As , ^{103}Ru , ^{140}La , ^{138}Au , ^{233}Pa .

Для устранения мешающего влияния указанных элементов выполняют радиохимическое выделение рения.

После разложения пробы на стадии отделения гидроксидов рений отделяется от Sc, Fe, La, Pa, Yb, Hf и части (25–30%) Ru и Os.

От As, Se, Mo+Tc, Ru, Os, Au рений отделяют экстракцией метилэтилкетонем из 5 М раствора NaOH¹. Для увеличения селективности отделения экстракт промывают два раза 5 М раствором NaOH. Только при очень больших содержаниях этих элемен-

* Радионуклид ^{99}Mo образуется из ^{98}Mo при радиационном захвате, а также при делении урана.

тов в пробе ($C_{Re}:C_{Os} = 1:10^2$; $C_{Re}:C_{Au} = 1:10^2$; $C_{Re}:C_{Se} = 1:6 \cdot 10^3$; $C_{Re}:C_{As} = 1:10^5$; $C_{Re}:C_{Ru} = 1:10^6$; $C_{Re}:C_{Mo} = 1:10^7$) они мешают определению рения.

При анализе силикатных горных пород и силикатных минералов, а также медно-молибденовых руд мешающим влиянием мышьяка, селена, рутения и осмия можно пренебречь, так как их содержание, как правило, не превышает предельно допустимого.

Если содержание золота в пробе в 100 раз больше содержания рения, экстрагируют золото 30%-ным раствором трибутилфосфата в толуоле из 1 М раствора азотной кислоты. После дополнительной экстракции рений можно определять в пробе в присутствии даже 1000-кратного количества золота. При экстракции кроме золота отделяются также осмий, мышьяк, селен и рутений: их содержание во фракции рения уменьшается на 2-3 порядка.

При анализе молибденитов и молибденсодержащих руд соизмеримые с рением количества технеция (продукт распада ^{99}Mo) переходят в экстракт и мешают его определению. Поэтому после экстракции рения метилэтилкетонем реэктракты выдерживают перед измерением в течение трех дней для распада ^{99m}Tc .

Пробы разлагают сплавлением с пероксидом натрия. Образцы сравнения анализируют аналогично пробам. Радиохимический "выход" рения составляет $90 \pm 2\%$ (при дополнительной экстракции $80 \pm 5\%$). Навеска пробы обычно составляет 100 мг.

Средства измерения

1. Гамма-спектрометр, собранный из следующих блоков:

а) полупроводниковый детектор ДДК₂ или другого типа с чувствительной поверхностью не менее 40 мм^2 и разрешением не хуже 3,2 кэВ по энергии 1332 кэВ ^{60}Co ;

б) многоканальный анализатор АИ-256, АИ-1024, АИ-4096, УН0-4096 или другого типа, имеющий не менее 256 каналов;

в) спектрометрический усилитель СЭС2-С3, ВУС-2 или другого типа с аналогичными параметрами.

2. Весы аналитические с точностью взвешивания не хуже 0,1 мг.

Весы поверяют один раз в два года.

3. Стандартные образцы с установленным содержанием рения $10^{-3} - 10^{-5}\%$.

Аппаратура и принадлежности

1. Дозиметр ДРГ-3 или СРП.
2. Набор образцовых спектрометрических гамма-источников ОСГИ-6.
3. Контейнеры свинцовые КП-10 или КП-12,6.
4. Пеналы алюминиевые для проб. Пеналы изготовляют в соответствии с требованиями служб реактора.
5. Бокс разборный 6К-НЖ, 6К-СТ или другого типа.
6. Делительные воронки на 100 мл.
7. Фольга алюминиевая толщиной не менее 0,015 мм.

Реактивы

1. Азотная кислота $d = 1,40$ ч.д.а., ГОСТ 4461-77.
2. Натрия гидроксид, 5 М раствор. Навеску 200 г гидроксида натрия (ГОСТ 4328-66) х.ч. или ч.д.а. растворяют в 500 мл воды и после остывания разбавляют водой до 1 л.
3. Натрия пероксид х.ч. или ч.д.а., ТУ 6-09-2706-79.
4. Натрий хлористый, 1%-й раствор. Навеску 10 г хлористого натрия х.ч. или ч.д.а. (ГОСТ 4233-77) растворяют в 1 л воды.
5. Метилэтилкетон х.ч. или ч.д.а., ТУ 6-09-782-75.
6. Спирт этиловый.
7. Углерод четыреххлористый ч.д.а., ГОСТ 20288-77.
8. Смесь трибутилфосфата (ТБФ) с толуолом в отношении 1:2. Смешивают 250 мл ТБФ х.ч. или ч.д.а. (ТУ 6-09-06-121-77) с 500 мл толуола (ГОСТ 5789-76).

Подготовка и выполнение анализа

1. Подготовка и облучение проб

Навеску пробы или стандартного образца 0,1 г запечатывают в пакетик из алюминиевой фольги (предварительно протертой спиртом), нумеруют и помещают в контейнер. В один контейнер обычно закладывают 20-25 проб и три навески стандартного образца.

Контейнер с пробами облучают в ядерном реакторе в потоке нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ н/(см²·с) в течение 22 ч. Продолжительность остывания облученных проб составляет от трех до пяти суток.

Радиохимическое выделение рения

Пробу количественно переносят из алюминиевой фольги в железный тигель, прибавляют 5 г Na_2O_2 и сплавляют при 650–700°C до получения однородного расплава (приблизительно 2 мин.). Остывший сплав выщелачивают водой (70 мл), переносят в стакан на 400 мл, добавляют 5–6 капель спирта, кипятят 3–5 мин и фильтруют через фильтр с белой лентой диаметром 11 см. Стакан и осадок на фильтре промывают 3–4 раза 1%-ным горячим раствором хлористого натрия. Осадок гидроксидов отбрасывают. Фильтрат упаривают до 15 мл (метка на стакане) и переносят в делительную воронку. Стакан обмывают водой (10 мл) и присоединяют к фильтрату в делительной воронке. Приливают цилиндром 12 мл метилэтилкетона и экстрагируют рений в течение 2 мин. После расслоения фаз водный слой отбрасывают, а органический промывают два раза по 5 мл 5 М раствора NaOH . Промывные воды отбрасывают. К органическому слою в делительной воронке прибавляют 12 мл четыреххлористого углерода, перемешивают, приливают 12 мл воды и реэкстрагируют рений в течение 2 мин. После расслоения фаз органический слой отбрасывают, а реэкстракт сливают в стакан на 250 мл*. Если в пробе содержится технеций, то для распада $^{99\text{m}}\text{Tc}$ реэкстракт перед измерением выдерживают в течение 3 суток.

3. Дополнительное отделение рения от золота

Если в реэкстракте содержится золото в количестве, мешающем определению рения, то для отделения золота реэкстракт вновь переносят в делительную воронку, в стакан, в котором был реэкстракт, наливают 1,5 мл азотной кислоты $d 1,40$, обмывают стенки стакана водой (2–3 мл) и присоединяют к реэкстракту в делительной воронке. Объем раствора не должен превышать 15 мл. В делительную воронку приливают равное количество смеси ТБФ с толуолом и экстрагируют золото в течение 2 мин. После расслоения фаз водный слой сливают в стакан на 250 мл.

4. Подготовка измерительной аппаратуры

Для уменьшения натурального фона и для безопасной работы блок детектирования помещают в свинцовую защиту толщиной не менее 5 см. Для предотвращения радиоактивного

* Все стаканы для реэкстрактов одной партии должны быть одинакового размера.

загрязнения детектор закрывают лавсановой или полиэтиленовой пленкой.

После подачи питающих напряжений и проверки работоспособности в соответствии с инструкцией по эксплуатации гамма-спектрометр настраивают на измерение аналитического пика ^{186}Re (137 кэВ) таким образом, чтобы на полный пик приходилось 5-7 каналов*.

Проверяют чистоту блока детектирования по интенсивности и спектральному составу натурального фона, который измеряют в течение не менее 2000 с. При необходимости блок детектирования очищают от радиоактивных загрязнений, протирая его спиртом или заменяя защитную пленку.

5. Измерение на гамма-спектрометре

Перед началом измерений определяют интенсивность натурального фона и его спектр.

Интенсивность гамма-излучения проб и стандартных образцов измеряют в одинаковых геометрических условиях, то есть, при одинаковых расстояниях от детектора до стакана, размерах и форме стаканов, количестве раствора в стакане и пр. Предварительно устанавливают такое расстояние от детектора, чтобы была исключена перегрузка спектрометра. По интенсиметру загрузка не должна превышать 3000 имп/с. По индикатору "мертвого" времени его доля не должна превышать 15%.

Серию измерений начинают и заканчивают измерением гамма-излучения стандартного образца (три навески).

Продолжительность измерения для проб с минимальными содержаниями рения составляет 2000 с. Для проб с большими содержаниями она может быть уменьшена, но при этом в пике должно быть не менее 10^3 импульсов (для уменьшения статистической погрешности).

Пример. Если при измерениях используется детектор с чувствительной поверхностью 50 мм^2 (ДГДК-50), то через неделю после облучения пробы, содержащие не более $5 \cdot 10^{-3}\%$ рения, измеряют непосредственно на поверхности детектора, а пробы с большими содержаниями устанавливают на некотором расстоянии над поверхностью детектора. Продолжительность измерений для проб, содержащих $n \cdot 10^{-6}\%$ рения, составляет

* При этом используют реперы из набора ССГИ-6.

2000 с; содержащих от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-4}\%$ - 500-1000 с;
содержащих большие количества - 200-500 с.

При измерениях следует контролировать уровень помех, выводя на осциллоскоп участок спектра вблизи аналитического пика. Основные возможные помехи - ^{99m}Tc и ^{198}Au , а также ^{191}Os .

При анализе молибденовых и урановых руд трехдневная выдержка проб после радиохимического выделения рения может оказаться недостаточной. Дополнительное время выдержки, необходимое для распада ^{99m}Tc ($T_{1/2} = 6$ час), устанавливают из расчета, что активность ^{99m}Tc ежесуточно уменьшается в 16 раз. Присутствие ^{99m}Tc контролируют по его фотопику 140 кэВ, который в зависимости от соотношения ^{186}Re и ^{99m}Tc , разрешения и загрузки спектрометра может не разделяться с аналитическим пиком. Наличие ^{198}Au контролируют по фотопику 412 кэВ, увеличивающему фон в области аналитического пика ^{186}Re , а ^{191}Os - по фотопику 129 кэВ. Если ^{198}Au и ^{191}Os мешают определению рения, их отделяют экстракцией ТБФ.

6. Вычисление результатов анализа.

В каждом полученном спектре после идентификации пиков находят границы аналитического пика. Используя от двух до пяти каналов слева и справа от границ пика, находят среднее значение фона в расчете на один канал. Умножая эту величину на число каналов, приходящихся на аналитический пик, находят значение фона под пиком $N_{\text{ф}}$. Число импульсов (N), зарегистрированных на участке спектра, соответствующем фотопику ^{186}Re , находят как сумму отсчетов в каналах пика за вычетом $N_{\text{ф}}$. Значение N для трех навесок стандартного образца (измеренных по два раза) усредняют.

Содержание рения в пробе $C_{\text{п}}$ вычисляют по формуле:

$$C_{\text{п}} = \frac{N_{\text{п}} \cdot t_{\text{сб}} \cdot m_{\text{сб}}}{N_{\text{сб}} \cdot t_{\text{п}} \cdot m_{\text{п}}} \cdot C_{\text{сб}},$$

где $N_{\text{п}}$ и $N_{\text{сб}}$ - число импульсов, зарегистрированных на участке спектра, соответствующем фотопику ^{186}Re , для анализируемой пробы и для стандартного образца;

$t_{\text{п}}$ и $t_{\text{сб}}$ - продолжительность измерения для пробы и для стандартного образца;

$m_{\text{п}}$ и $m_{\text{сб}}$ - навески пробы и стандартного образца;

$C_{\text{сб}}$ - содержание рения в стандартном образце, %.

Содержание рения в анализируемых образцах и в образцах сравнения не должно различаться более чем в 10^3 раз.

Если в какой-либо пробе выделить пик на фоне невозможно или если $3\sqrt{N\varphi} > N_{\text{п}}$, оценивают наибольшее содержание рения (\mathcal{L}), которое в данной пробе определить невозможно, по формуле:

$$\mathcal{L} = \frac{3\sqrt{N\varphi} \cdot t_{\text{сo}} \cdot m_{\text{сo}} \cdot C_{\text{сo}}}{N_{\text{сo}} \cdot t_{\text{п}} \cdot m_{\text{п}}}$$

В результатах анализа в этом случае указывают, что $C_{\text{п}} \leq \mathcal{L}$.

Численные значения показателя точности результатов анализа и категория анализа

В табл. I приведены допустимые относительные среднеквадратические отклонения⁴ ($\sigma_{\varphi, \tau}$), относительные среднеквадратические отклонения, полученные авторами инструкции ($\sigma_{\Sigma, \tau}$), запас точности ($\mathcal{L} = \sigma_{\varphi, \tau} / \sigma_{\Sigma, \tau}$) и категория анализа⁴.

Таблица I

Допустимые и фактические среднеквадратические отклонения, запас точности и категория анализа

| Интервал содержания, % | Относительное средне- квадратическое откло- нение, % | | Запас точности \mathcal{L} | Категория анализа |
|------------------------|--|-------------------------|---------------------------------|-------------------|
| | допустимое фактическое | | | |
| | $\sigma_{\varphi, \tau}$ | $\sigma_{\Sigma, \tau}$ | | |
| 0,0050-0,0099 | (16) | 12 | 1,3 | III |
| 0,0020-0,0049 | 16 | 14 | 1,1 | III |
| 0,0010-0,0019 | 18 | 15 | 1,2 | III |
| 0,00050-0,00099 | 20 | 16 | 1,25 | III |
| 0,00020-0,00049 | 22 | 17,5 | 1,3 | III |
| 0,000050-0,00019 | 25 | 20 | 1,25 | III |
| 0,000020-0,000049 | 30 | 22 | 1,4 | III |
| 0,000005-0,000019 | (30) | 25 | 1,2 | III |
| 0,000002-0,0000049 | (30) | 28 | 1,1 | III |
| 0,0000005-0,0000019 | (30) | 30 | 1,0 | III |
| 0,0000002-0,00000049 | (30) | 30 | 1,0 | III |

Общие требования для обеспечения точности результатов анализа

Для получения точных результатов необходимо тщательно соблюдать условия анализа, изложенные в инструкции.

Техника безопасности

При работе с радиоактивными веществами следует руководствоваться общепринятыми правилами³.

Перевозить облученные пробы от реактора в лабораторию следует в свинцовых контейнерах в соответствии с требованиями III транспортной категории⁵. Разбирать контейнеры с пробами следует в лаборатории II класса, пользуясь при этом боксами*.

Радиохимическое выделение рения можно выполнять в лаборатории III класса. Измерять гамма-излучение выделенных фракций можно в лаборатории III класса. Сбирать, утилизировать и передавать на захоронение радиоактивные вещества следует в лаборатории II или III класса.

При использовании аппаратуры, находящейся под высоким напряжением, следует соблюдать соответствующие правила техники безопасности⁶. Все приборы должны быть надежно заземлены.

Литература

1. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М., Наука, 1974.
2. Желепов В.С., Кокшарова С.Ф. Гамма-кванты изотопов, применяемых в нейтронно-активационном анализе. М., Атомиздат, 1974.
3. Нормы радиационной безопасности НРБ-76 и основные санитарные правила ОСП-72/80. М., Энергоиздат, 1981.
4. ОСТ 41-08-212-82 Управление качеством аналитической работы. Классификация методов анализа минерального сырья по точности результатов".
5. Правила безопасности при транспортировке радиоактивных веществ. М., Атомиздат, 1973.
6. Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей. М., Атомиздат, 1975.

* Активность ориентировочно определяют радиометром.

Инструкция № 216-Х/ИФ

Заказ № 96. Д-72323. Подписано к печати 04.06.85г.
Объем 0,6 уч.-изд.л. Тираж 650

Ротапринт ОСП ВМСа

Классификация методов анализа минерального сырья по
точности результатов (ОСТ 41-08-212-82)

| Вид анализа | Категория точности анализа | Характеристика категории | Коэффициент Θ к допустимому среднеквадратическому отклонению | Запас точности метода анализа Z |
|---------------------------|----------------------------|---|---|-----------------------------------|
| Количественный анализ | I | Анализ, среднеквадратическое отклонение результатов которого должно быть в три раза меньше допустимого для методов III категории | 0,33 | $Z \geq 3$ |
| | II | Анализ, среднеквадратическое отклонение результатов которого должно быть в два раза меньше допустимого для методов III категории | 0,5 | $2 \leq Z < 3$ |
| | III | Анализ, среднеквадратическое отклонение результатов которого не должно превышать допустимых среднеквадратических отклонений | I | $I \leq Z < 2$ |
| | IV | Анализ, относительное среднеквадратическое отклонение результатов которого может превышать допустимое для методов III категории в два раза, но составлять не более 30% | 2 | $0,5 \leq Z < I$ |
| Полуколичественный анализ | У | Анализ, относительное среднеквадратическое отклонение результатов которого больше 30%. Воспроизводимость определения не менее четырех цифр (интервалов) на один порядок содержаний с достоверной вероятностью 68% | - | - |

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ТОЧНОСТИ ПОЛНОГО
АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ (ОСТ 41-08-212-82)

1. Требования, предъявляемые к точности полного анализа горных пород и минералов при определении отдельных компонентов методами III категории:

сумма компонентов должна составлять $99,5 \pm 1,5\%$, если определены все компоненты при содержании каждого выше $0,1\%$;

сумма компонентов должна составлять $99,9 \pm 1,5\%$, если определены все компоненты при содержании каждого выше $0,01\%$.

2. Требования, предъявляемые к точности полного анализа горных пород и минералов с повышенной точностью при определении главных (более 5%) компонентов методами I и II категории, остальных компонентов - методами III категории:

сумма компонентов должна составлять $99,5 \pm 0,8\%$, если определены все компоненты при содержании каждого выше $0,1\%$;

сумма компонентов должна составлять $99,9 \pm 0,8\%$, если определены все компоненты при содержании каждого выше $0,01\%$.