

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



Научный совет по аналитическим
методам

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Инструкция № 72-ЯФ

БЕРИЛЛИЙ

МОСКВА
1968

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 № 72-ЯФ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И
БЕРИЛЛИЕВЫХ РУДАХ ФОТОНЕЙТРОННЫМ МЕТОДОМ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 72-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам и применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 8 от 13 июня 1966 г.)

Председатель НСАМ

В.Г. Сочеванов

Председатель секции
ядерно-физических методов

А.Л. Якубович

Ученый секретарь

Р.С. Фридман

Инструкция № 72-ИФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 8 от 13 июня 1966 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 января 1968 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И БЕРИЛЛИЕВЫХ РУДАХ ФОТОНЕЙТРОННЫМ МЕТОДОМ ^х)

Сущность метода

При облучении исследуемой пробы, содержащей бериллий, гамма-квантами с энергией выше 1,7 мэв возникает ядерная реакция $Be^9 + \gamma \rightarrow Be^8 + n$, в результате которой освобождаются нейтроны. Фотонейтронный метод определения бериллия основан на измерении потока этих нейтронов. Энергетический порог реакции равен 1,67 мэв, в то время как для других элементов, кроме дейтерия, он колеблется от 5 до 21 мэв. Для дейтерия энергетический порог реакции (γ, n) равен 2,23 мэв. При облучении исследуемой пробы гамма-квантами с энергией от 1,7 до 2,2 мэв нейтроны возникают лишь при наличии в пробе бериллия. Осуществление реакции $Be^9 (\gamma, n) Be^8$ не требует источников гамма-квантов с высокой энергией (что и упрощает применение ее в лабораторных условиях) и, кроме того, обеспечивает высокую избирательность фотонейтронной реакции на бериллий (для этого достаточно подобрать источник гамма-квантов, энергия которого лежит в диапазоне 1,7-2,2 мэв). Удобным гамма-источником при определении бериллия является изотоп сурьма-124 (период полураспада 60 дней),

^х) Внесена в ИСАМ ЦЛ Управления геологии Киргизской ССР, 1967г.

в спектре которой 50% гамма-квантов обладают энергией в пределах 1,7-2,2 мэв, а энергия остальных гамма-квантов ниже. Интенсивность нейтронного излучения пропорциональна содержанию бериллия.

Существуют различные способы регистрации нейтронов, применительно к которым создана различная аппаратура. Наибольшая эффективность регистрации нейтронов получена при использовании сцинтилляционного способа регистрации, который и был положен в основу конструкции прибора "Берилл-2" (РАП-6)⁴.

Быстрые нейтроны, образующиеся в результате фотоядерной реакции, проходя через парафин, замедляются и попадают на детектор. Детектор медленных нейтронов состоит из запрессованных в полистироловый наполнитель зерен светосостава типа Т-1 (сплав борного ангидрида и сернистого цинка, активированного серебром). Замедленные нейтроны, попадая в зерна светосостава, захватываются ядрами бора. Захват сопровождается испусканием альфа-частицы $B^{10} + n \rightarrow Li^7 + \alpha$. В результате бомбардировки альфа-частицами молекул сернистого цинка возникают сцинтилляции (световые вспышки), которые регистрируются фотоумножителем.

Определению бериллия мешают элементы с высоким сечением захвата нейтронов (бор, литий, кадмий, гадолиний и т.п.), которые поглощают часть нейтронов до их попадания на детектор.

Благодаря большой проникающей способности гамма-лучей, при фотонейтронном анализе могут быть использованы большие навески пробы, что обеспечивает высокую чувствительность

метода. Так, например, при навеске 200 г порог чувствительности (3σ) при мощности источника Sb^{124} 50 мг/экв.радия и десятиминутном измерении пробы составляет 0,002% BeO; при мощности источника Sb^{124} 20 мг/экв.радия и десятиминутном измерении - 0,004% BeO.

Содержание бериллия в порошковых пробах определяют относительным методом, путем сравнения скоростей счета нейтронов от исследуемой и эталонной проб, и вычисляют по следующей формуле:

$$C = C_{эт} \cdot \frac{(N_{пр} - N_{ф}) \cdot m_{эт}}{(N_{эт} - N_{ф}) \cdot m_{пр}} \cdot q = K \cdot \frac{N_{пр} - N_{ф}}{m_{пр}} \cdot q \quad (1)$$

где: C - содержание бериллия в анализируемой пробе, %.

$C_{эт}$ - содержание бериллия в эталонной пробе, %.

$m_{пр}$ - вес анализируемой пробы, г.

$m_{эт}$ - вес эталонной пробы, г.

$N_{пр}$ - скорость счета импульсов от анализируемой пробы, имп/мин.

$N_{эт}$ - скорость счета импульсов от эталонной пробы, имп/мин.

$N_{ф}$ - скорость счета импульсов фона, имп/мин.

q - коэффициент для учета влияния элементов с большим сечением захвата нейтронов.

K - коэффициент, определяемый по формуле.

$$K = \frac{C_{эт} \cdot m_{эт}}{N_{эт} - N_{ф}} \quad (2)$$

Так как выход нейтронов пропорционален содержанию бериллия, то можно обойтись одним эталоном с вещественным составом, близким к составу анализируемых проб.

При анализе руд, в которых отсутствуют значительные содержания мешающих элементов, коэффициент α принимается равным единице. Если же анализируемые пробы содержат значительные количества элементов с большим сечением захвата нейтронов, то должен быть определен коэффициент α (напр., по методу внутреннего стандарта ^{2,3}), либо вмещающие породы анализируемых проб и эталонных образцов должны быть близки по составу, и тогда α также можно принять равным единице.

Величина погрешности, вносимая элементами с высоким сечением поглощения нейтронов, не превышает 10-15% относительных, если в пробе содержится до 2,5% борного ангидрида или до 5% лития или до 0,25% окиси гадолиния или до 0,5% кадмия.

Методика рекомендуется для определения бериллия в бериллиевых рудах и горных породах при содержании BeO от 0,001 до 5% из навесок от 10 до 200 г.

Погрешность определения при содержании BeO от 0,005 до 5% укладывается в принятые нормы допустимых расхождений (см. табл. 1). Для содержаний от 0,001 до 0,005% расхождение между параллельными определениями не превышает 60% от средней величины содержания BeO .

Таблица 1

Допустимые расхождения¹

Содержание BeO , %	Допустимые расхождения, отн.%
1 - 15	8 - 3
0,1 - 1	15 - 8
0,01 - 0,1	40 - 15
0,005 - 0,01	60 - 40

Аппаратура и материалы

1. Прибор "Берилл-2" (РАП-6)^{х)} в комплекте.
2. Радиоизотопный источник Sb^{124} активностью 50 мг/эква радиа хх).
3. Лабораторные технические весы с максимальной нагрузкой 500 г.
4. Эталонные образцы.

Ход анализа

А. Подготовка прибора, проб и эталона к работе

Прибор подготавливают к измерениям в соответствии с инструкцией к прибору ⁴. В комплекте прибора имеются большие и малые стаканы для проб. При больших навесках пользуются большими стаканами (стакан должен быть заполнен пробой до краев). Эталон и пробы насыпают в стаканы одинакового размера. Эталонным образцом может служить проба, типичная по составу для данного объекта, содержание бериллия в которой определено с достаточной точностью. Содержание бериллия в эталоне должно быть таким, чтобы за сравнительно короткое время (3-5 минут) получить 8-20 тыс. импульсов (что соответствует 2-5% BeO). Эталонный образец загружают в стакан, закрывают стакан крышкой и взвешивают на технических весах с точностью $\pm 0,5$ г. Следует периодически (один раз в месяц) тщательно перемешивать навеску эталона.

х) Прибор питается от аккумуляторной батареи напряжением 12 вольт (использование сети переменного тока нежелательно, так как возможны ложные импульсы).

хх) Источники заказываются через конторы "Изотоп"

Б. Определение содержания бериллия

Через 25-30 минут после включения прибора определяют фон, для чего в течение 10 минут измеряют скорость счета импульсов от пустой пробы. Затем предварительно взвешенный стакан заполняют до краев эталонной пробой, взвешивают и помещают в датчик прибора для облучения гамма-лучами от источника Sr^{124} . Продолжительность измерения эталона - 3-5 минут (должно быть получено не менее 10 000 импульсов). Чистый стакан, также предварительно взвешенный, заполняют до краев пробой, измельченной до 60-100 меш, закрывают крышкой, взвешивают на технических весах ^{х)} и помещают в датчик прибора вместо стакана с эталоном. Продолжительность измерения пробы - 5-10 минут, а зависимости от скорости счета (содержания бериллия в пробе) и требуемой точности определения. Записывают количество зарегистрированных импульсов и рассчитывают скорость счета (количество импульсов в минуту) за вычетом фона. Для увеличения точности определения содержания бериллия в пробах после измерения фона и эталона измеряют десять проб, а затем снова фон и эталон; опять десять проб и т.д. Определяют средние значения фона и скорости счета для эталона и для каждой из десяти проб. Средние значения фона и скорости счета для эталона используют при расчетах содержания бериллия в каждой из десяти проб по формуле (I). Результаты измерений и расчетов записывают в таблицу (табл. 2).

х) Вес эталона и пробы определяют по разности между весом стакана с пробой или с эталоном и весом пустого стакана.

Таблица 2

Результаты измерений и расчетов

№ п/п	№ пробы	Вес пробы, г	Продолжительность измерения, мин	Колич. зарегистрированных импульсов	Скорость счета	Скорость счета за вычетом знач. фона	Содержание ^{90}Sr , %
1	Фон		10	94	9,4		
2	Эталон		2	21754	10877		
3	40672	200	5	223	44,6	34,5	0,015
.							
.							
.							
I2							
I3	Фон		10	109	10,9		
I4	Эталон		2	22865	11432,5		

$$N_{\text{ф}} \text{ средн.} = 10,1 \quad N_{\text{эт}} \text{ средн.} = 11144,6$$

$$N_{\text{эт}} \text{ средн.} = 11154,7 \quad K = 0,0855$$

Техника безопасности

В приборе „Берилл - 2” используется источник гамма излучения ^{124}Sb активностью 20-50 мкюри. Нейтронное излучение не представляет существенной опасности для работающих ввиду его малой интенсивности. Главную опасность может создавать гамма-излучение, и на соблюдение правил работы с гамма-источниками должно быть обращено большое внимание.

Конструкция прибора обеспечивает достаточную защиту оператора от гамма-излучения источника. Поэтому наибольшую осторожность следует проявлять при замене гамма-источника, которая происходит примерно один раз в квартал. При смене источника необходимо пользоваться специальными приспособлениями, входящими в комплект прибора, и действовать в строгом соответствии с инструкцией по перезарядке источников (имеется в комплекте прибора).

Все операции с анализируемыми и эталонными пробами (перемешивание, пересыпание и т.п.) должны выполняться в вытяжном шкафу.

Литература

1. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960, и изменения и дополнения к ней, 1962г.
2. Зайцев Е.И., Смирнов В.Н. Определение бериллия в пробах большого объема фотонейтронным методом, Заводск. лабор. № 2, 1964.
3. Межиборская Х.Б. Фотонейтронный метод определения бериллия, М. Госатомиздат, 1961 г.
4. "Универсальный фотонейтронный бериллометр "Берилл-2" (РАП-6), техническое описание по эксплуатации.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Н.А.Плотникова

Сдано в печать 30/1-68г. Подп. к печ. 29/II-68г.
Л53265 Заказ 11 Уч.изд.л.0,5 Тираж 320

Москва, Старомонетный пер., 29 . ОБП ВИСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достижимой 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
IV.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
V.	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
VI.	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
VII.	Подуколичественный 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 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	