

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



Научный совет по аналитическим  
методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 87-ЯФ

ОЛОВО

МОСКВА  
1969

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 ВММСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВММСом, 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 № 87-ЯФ**

**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКСИ 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 ДВУОКСИ ОЛОВА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ОЛОВЯННЫХ РУДАХ НА ПРИБОРЕ МАК-1 ПО РЕЗОНАНСНОМУ ПОГЛОЩЕНИЮ ГАММА-КВАНТОВ<sup>x)</sup>

### Сущность метода

Метод, разработанный В.М.Запорожцем, В.М.Ратниковым, Г.Н.Цигельницким и В.К.Рябкиным, основан на способности ядер изотопа  $\text{Sn}^{119}$ , входящих в  $\text{SnO}_2$ , резонансно поглощать гамма-кванты с энергией 23,8 эв, испускаемые радиоактивным источником  $\text{Sn}^{119\text{m}}\text{O}_2$ . 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 Доплера энергия гамма-квантов изменяется, и условия резонанса нарушаются.

Величина эффекта  $\xi$  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 ( $N_\infty$ ), достаточной для нарушения условий ЯГР.

<sup>x)</sup> Внесена в ИСАМ Всесоюзным Научно-исследовательским институтом ядерной геофизики и геохимии МГ СССР, 1967 г.

$$\xi = \frac{N_{\infty} - N_0}{N_{\infty}} \cdot 100 \quad (1)$$

Величина эффекта  $\xi$  зависит от количества ядер изотопа  $\text{Sn}^{119}$  в двуокиси олова, содержащейся в пробе. В соответствии с формулой, приведенной в работе Н.Н.Шумиловского и др.<sup>4</sup>

$$\xi = \chi f [1 - e^{-kx} J_0(kx)] \quad (2)$$

- где:  $\chi$  - коэффициент, характеризующий величину нерезонансного фона источника;  
 $f$  - вероятность испускания источником резонансных гамма-квантов;  
 $J_0$  - 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<sup>x)</sup>.

Так как содержание изотопа  $\text{Sn}^{119}$  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-Г (Мессбауэровский анализатор касситерита), выпускаемый промышленностью<sup>2</sup>, 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,

<sup>x)</sup> 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. I).

Таблица I  
Допустимые расхождения <sup>3</sup>

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	23
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  $\text{Sn}^{119\text{m}}\text{O}_2$  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  $8 \text{ см}^2$  и толщиной 2 мм, содержащие в своем составе взвесь порошка  $\text{SnO}_2$ . Поверхностная плотность олова ( $\text{мг/см}^2$ ) 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  $\text{SnO}_2$  должно быть установлено наиболее надежными методами.

## Ход анализа

А. Подготовка пробы к анализу. Анализируют сухие<sup>1)</sup>, 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  $\pm 10 \text{ мкг}$  (можно использовать и более точные весы, например, аналитические). Навеску пробы насыпают в чашку из органического стекла и разравнивают сначала ложечкой, а затем плавничком.

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  $\text{Sn}^{119\text{m}}$  с энергией 23,8 кэВ.

<sup>1)</sup> При повышенной влажности воздуха пробы перед анализом необходимо высушить при  $105^\circ\text{C}$ .



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

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

С прибором начинают работу, если величина  $\varepsilon$ , измеряемая с фильтром  $9,6 \text{ мкг/см}^2$ , не менее  $16\%$ . Меньшее значение свидетельствует о неисправности прибора. Контроль положения фотопика и величины эффекта на фильтре  $9,6 \text{ мкг/см}^2$  повторяют в конце рабочего дня, а также если возникает сомнение в правильности работы прибора. При нормальной работе прибора значения  $\varepsilon$  не должны изменяться более чем на  $\pm 1\%$  абс., а положение переключателя "усиление" - более чем на  $\pm 1$  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  $N_{\infty}$ , длительностью каждое по  $\Gamma$  мин. Если  $\varepsilon < 10\%$ , то измерения продолжают с той же навеской. Если  $\varepsilon > 10\%$ , то готовят пробу весом 1 г. Далее измерения  $N_0$  и  $N_{\infty}$  по  $\Gamma$  мин. чередуют до набора необходимого суммарного числа импульсов  $\Sigma N_{\infty}$  (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	$\varepsilon, \%$	$\Sigma N_{\infty}$
3	до 1,3	$1,5 \times 10^6$
	1,3 - 2,5	$6 \times 10^5$
	2,5 - 10	$3 \times 10^5$
1	до 7	$6 \times 10^5$
	7 - 13	$3 \times 10^5$

#### 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	
$\varepsilon, \%$	$\Sigma N_{\infty}$	$\varepsilon, \%$	$\Sigma N_{\infty}$
0,2	$2 \times 10^7$		
0,2 - 0,5	$1 \times 10^7$	0,5	$6 \times 10^6$
0,5 - 1	$6 \times 10^6$	0,5 - 1	$5 \times 10^6$
1 - 2	$3 \times 10^6$	1 - 2	$1 \times 10^6$
2 - 4	$1 \times 10^6$	2 - 4	$6 \times 10^5$
4 - 7	$6 \times 10^5$	4 - 7	$4 \times 10^5$
> 7	$3 \times 10^5$	7 - 13	$2 \times 10^5$

## Градуировка прибора

## Построение градуировочного графика

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

Вместо эталонных фильтров можно использовать естественные пробы руд с известным содержанием олова, для которых величину  $\rho_s$  (мг/см<sup>2</sup>) 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

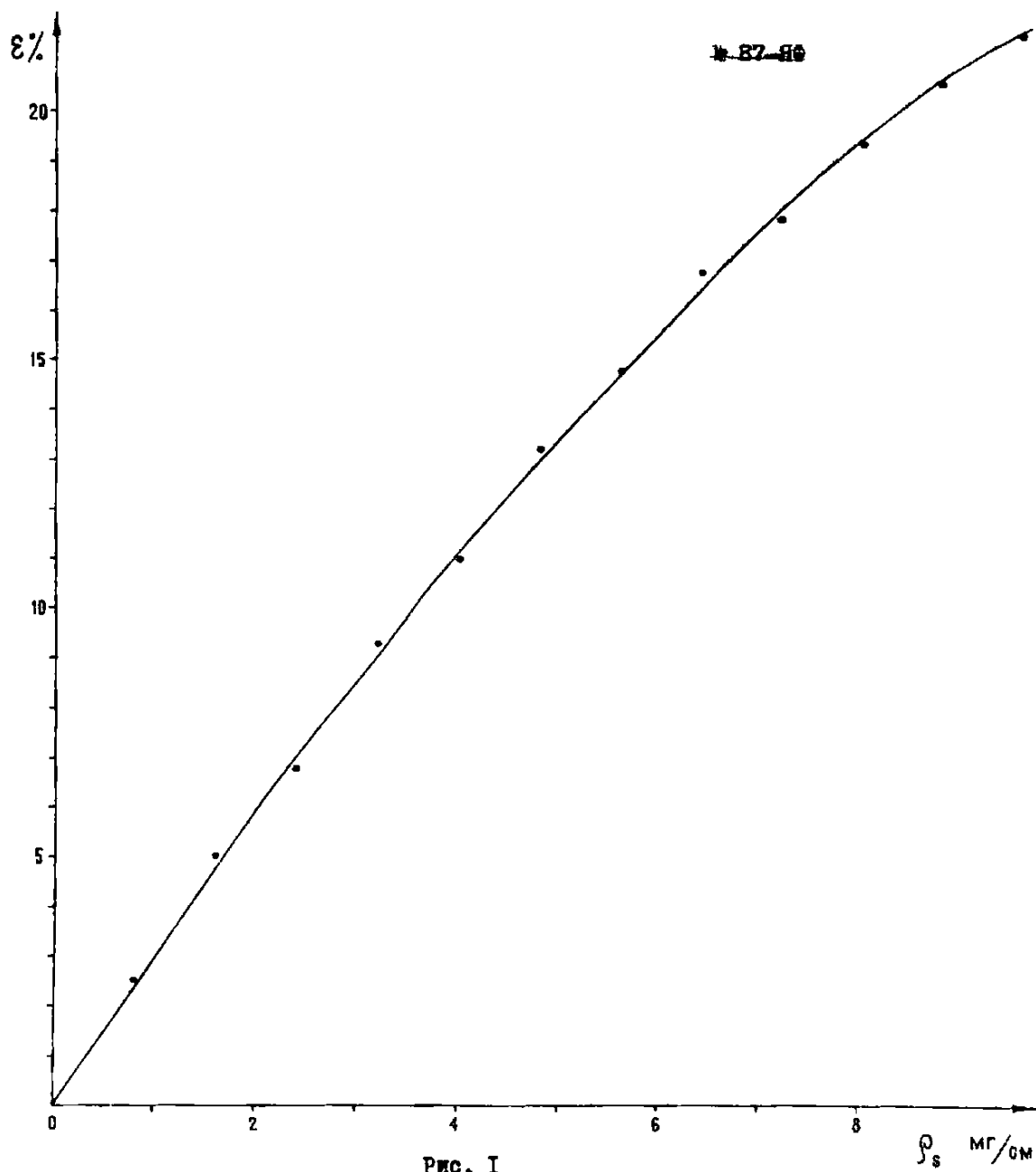


Рис. I  
Градировочный график прибора МАК-1

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  $\varepsilon$  в % вычисляют по формуле:

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

По градуировочному графику определяют поверхностную плотность олова  $\rho_s$  мг/см<sup>2</sup>.

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

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

где: P - вес пробы, г

$\rho_s$  - поверхностная плотность пробы, мг/см<sup>2</sup>

8 - площадь чашки, см<sup>2</sup>.

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								Дата эталонирования			
Прибор №											
Оператор											
Проверка положения фотолика	время:							Контроль на фильтре 9,6 мг/см <sup>2</sup>			
№ канала "усиление"	2	3	4	5	6	7	8	$N_{\infty}$	$N_0$	$N_{\infty} - N_0$	$\varepsilon, \%$
Код-во имп. за 20 сек.		105	124	133	139	130	112	632	494	138	
								633	496	137	
								630	495	135	
								$\Sigma$ 1895		$\Sigma$ 410	21,6

№ п.п	№ проб	Навеска г	Коеф. пересчета	$N_0$	$N_{\infty}$	$\Delta N$	$\varepsilon, \%$	$\rho_s$ мг/см <sup>2</sup>	$C, \%$	Примечание
1.	332	3	1:256	697	721	24	3,51 <sup>x)</sup>	1,18 <sup>xx)</sup>	0,31 <sup>xxx)</sup>	
				696	721	25				
				692	719	27				
				$\Sigma$ 2161	$\Sigma$ 76					
2.	198	3	1:256	516	620	104	16,8			Переход к навеске 1 г
				780	834	54				
		1	1:256	782	831	49				
				779	833	54				
			$\Sigma$	2498	$\Sigma$ 157		6,28	2,15	1,72	

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

Л и т е р а т у р а

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 рентгено-спектральные 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 ВМСа

**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
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	