

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



Научный совет по аналитическим
методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 75-ЯФ

НИОБИЙ

МОСКВА
1969

Выписка из приказа ГТК СССР № 229 от 18 мая 1964 года.

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлением 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 № 75-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В КАРБОНАТИТОВЫХ
И ГРАНИТОИДНЫХ РУДАХ И В ПРОДУКТАХ ИХ
ОБОГАЩЕНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 75-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

/ Протокол № 8 от 13 июня 1966 г. /

Председатель НСАМ

В.Г. Сочеванов

Председатель секции
ядерно - физических методов НСАМ

А.Л. Якубович

Ученый секретарь

Р.С. Фридман

Инструкция № 75-ЯФ рассмотрена в
соответствии с приказом Государственно-
го 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 I/IX -
1968 года.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
НИОБИЯ В КАРБОНАТИТОВЫХ И ГРАНИТОИДНЫХ РУДАХ И В
ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ^{X/}

Сущность метода

Флуоресцентный рентгенорадиометрический метод определения ниобия^{XX/} основана на возбуждении характеристического рентгеновского излучения ниобия радиоактивным источником и на последующем измерении этого излучения спектрометром 1,2,5,8,9,10.

Методика разработана Г.В. Остроумовым, Д.В. Токаревой, А.А.Архиповым и Е.С. Кудряшовым в 1966 г. для ускоренного определения ниобия на установках "Минерал-2" и "Минерал-3"^{7,8}, в которых возбуждение осуществляется с помощью радиоактивного изотопа Ти¹⁷⁰.

Анализ ведут по К_{α₁+α₂}} - линиям ниобия, при этом интенсивность анализируемого излучения от исследуемой пробы сравнивают с интенсивностью излучения от образца с известным содержанием определяемого элемента /эталонный образец/.

X/ Внесена в НСАМ лабораторией ядерно-физических и изотопных методов анализа ВИМСа, 1966 г.

XX/Физические основы этого метода изложены в "Методических указаниях по проведению флуоресцентного рентгено-радиометрического анализа"/ Методические указания НСАМ № 3, 1968 г. /.

$K_{\lambda_1 + \lambda_2}$ -линии излучения ниобия отделяют от линий излучения других элементов, присутствующих в пробе, с помощью дифференциальных фильтров / фильтры Ресса / из иттрия и стронция.

Исследуемый материал прессуют в виде плоскопараллельного диска / "таблетки" / с постоянной поверхностной плотностью $\rho \approx 0,087 \text{ г/см}^2$.

Абсорбционные свойства элементов, входящих в состав исследуемого материала, влияют на удельную интенсивность излучения ниобия / интенсивность на 1% Nb_2O_5 /. Чтобы уменьшить влияние состава, применяют "способ гипотетических эталонов" или иначе "способ подложки"³. Этот способ заключается в измерении интенсивности $K_{\lambda_1 + \lambda_2}$ -линий ниобия от эталонного образца / $S_{эт}$ / и от исследуемой пробы / $S_{пр}$ /, а также от подложки, содержащей ниобий, при экранировании ее поочередно эталонным образцом и пробой / $S_{п.эт}$; $S_{п.пр}$ /.

Содержание определяемого элемента в исследуемой пробе рассчитывают по формуле:

$$C_{пр} = \frac{\frac{S_{пр}}{S_{эт}}}{\frac{S_{эт}}{S_{эт}} \cdot i} / \text{I} /$$

где : $C_{эт}$ - содержание определяемого элемента в эталонном образце, %;

i - коэффициент, учитывающий отличие удельной интенсивности аналитических линий исследуемой пробы от удельной интенсивности эталонного образца, обусловленное различием их абсорбционных свойств; определяется по величине

$$S_{пр} = \frac{S_{п.пр}}{S_{п.эт}} / 2 /$$

с помощью предварительно построенного графика зависимости $i_{пр} = f(S_{пр})$ / см. ниже /.

Флуоресцентному рентгенорадиометрическому определению ниобия с иттриевым и стронциевым фильтрами мешают уран, торий и иттрий, так как в полосе пропускания этих фильтров попадают L_{β} -линии урана и тория и K_{β} -линии иттрия .

В присутствии этих элементов результаты определения ниобия завышаются: 1% тория эквивалентен 0,37% Nb_2O_5 ; 1% урана - 0,22% Nb_2O_5 и 1% иттрия - 0,24% Nb_2O_5 .

Если содержание некоторых элементов известно, рассчитывают поправку, умножая содержание элемента, выраженное в %, на его эквивалент, а затем вычитают эту поправку из результатов, полученных по формуле /I/.

В настоящей методике вводят поправку только на уран и торий^{X/}, поскольку эти элементы часто сопутствуют ниобию в минеральном сырье; иттрий же обычно не сопутствует ниобию и, следовательно, ошибка, вызываемая его присутствием, возможна в очень редких случаях.

Методику можно применять, если сумма содержаний тория и урана не превышает половины содержания ниобия. В этом случае погрешность определения укладывается в допустимые расходжения / табл. I /. Если же суммарное содержание тория и урана равно содержанию ниобия или больше, точность и пороговая чувствительность анализа ухудшаются тем больше, чем больше содержание тория и урана. Содержание иттрия не должно составлять более одной двадцатой содержания ниобия, начиная от 0,2% Nb_2O_5 и выше.

Методика рекомендуется для определения ниобия в карбонатитовых и гранитоидных рудах и в продуктах их обогащения при содержании 0,02% Nb_2O_5 и выше. Практически методика опробована до содержания 55% Nb_2O_5 .

X/ Поправку рассчитывают по величине экспериментально определяемой естественной радиоактивности пробы / см. ниже /.

Таблица I.

Допустимые расхождения ⁴

| Содержание ниобия % Nb ₂ O ₅ | Допустимые расхождения отн.% |
|---|---------------------------------|
| Выше 10 | 5 |
| 1 - 10 | 15 - 8 |
| 0,05 - 1 | 20 - 15 |
| 0,02 - 0,05 | 30 - 20 |

В присутствии значительных количеств / в %/ элементов с близкими к ниобию атомными номерами пороговая чувствительность и точность анализа несколько ухудшаются за счет увеличения общей интенсивности характеристического и рассеянного первичного излучения в области энергий, близких к энергии K_α - линий ниобия.

Реактивы и материалы.

1. Кальций углекислый х.ч.
2. Стронций углекислый или окись стронция х.ч.
3. Окись алюминия х.ч.
4. Окись железа х.ч.
5. Окись иттрия I сорта / 2 г /
6. Трехокись молибдена.
7. Пятиокись ниобия ос.ч.
8. Полистирол в виде пудры или суспензионный марки "Б" / Кусковский химический завод Московской области п/я Г-4451 / или марки "ПС-С" / Горловский взяточно-туковый завод / .
9. Парaffин для лабораторных целей, очищ.
10. Стандартные или контрольные образцы с надежно установленным содержанием ниобия / порядка ~0,п - п,0% Nb₂O₅ /, в которых отсутствуют уран, торий ,иттрий

и не содержатся в значительных количествах / $n\%$ / элементы, близкие по атомному номеру к ниобию.

II. "Пустые" пробы - известняк и кварцевый песок, не содержащие ниобия, урана, тория, иттрия, а также значительных количеств элементов с атомными номерами больше 20.

12. Эталоны силикатного типа из равновесной урановой руды, не содержащей тория, и из ториевой руды. Эталоны содержит по 1% урана и тория.

13. Искусственные стандартные смеси для определения зависимости $i_{\text{пр}} = f(S_{\text{пр}})$, содержащие по $\sim 2\%$ и по $\sim 10\%$ Nb_2O_5 . В качестве наполнителей используют тонкоиспиртый / 200 меш / кварц / SiO_2 /, известняк / CaCO_3 /, окись алюминия / Al_2O_3 / и их смеси / см.табл. 2 /.

Таблица 2

Искусственные стандартные смеси

| № смеси | Содержание Nb_2O_5 | Состав наполнителя |
|---------|---------------------------------------|---|
| H-I | 2% | Fe_2O_3 |
| H-2 | 10% | 2 вес.ч. Fe_2O_3 + 1 вес.ч. CaCO_3 |
| H-3 | { 2% 10% } | 1 вес.ч. Fe_2O_3 + 2 вес.ч. CaCO_3 |
| H-4 | { 2% 10% } | 1 вес.ч. Fe_2O_3 + 6 вес.ч. CaCO_3 |
| H-5 | { 2% 10% } | CaCO_3 |
| H-6 | { 2% 10% } | 2 вес.ч. CaCO_3 + 1 вес.ч. SiO_2 |
| H-7 | { 2% 10% } | 1 вес.ч. CaCO_3 + 2 вес.ч. SiO_2 |
| H-8 | { 2% 10% } | SiO_2 |
| H-9 | { 2% 10% } | 1 вес.ч. SiO_2 + 1 вес.ч. Al_2O_3 |

Методика приготовления стандартных смесей аналогична принятой в спектральных методах анализа. Сначала готовят наполнители указанного состава, тщательно перемешивая их составные части. Отвешивают 9,00 г наполнителя, из этого количества приблизительно 2 г помещают в ступку, добавляют 1,000 г пятиокиси ниобия, смачивают спиртом и тщательно истирают и перемешивают. Добавляют остаточный наполнитель и снова перемешивают, дважды смачивая спиртом. Полученная смесь после полного испарения спирта содержит около 10% Nb_2O_5 . Точное содержание Nb_2O_5 рассчитывают исходя из количества примесей во взятой пятиокиси ниobia.

Навеску 2,000 г полученной смеси смешивают таким же способом с 8,00 г того же наполнителя. Получают вторую смесь, содержащую в 5 раз меньше пятиокиси ниобия, чем первая / ~ 2% / .

Таким образом приготавляют стандартные смеси на каждом наполнителе, содержащие ~ 2% и ~ 10% Nb_2O_5 . Связующим веществом служит полистирол.

Из каждой стандартной смеси готовят прессованием 2-3 таблетки / плоскопараллельные диски / и надписывают на них карандашом номер смеси и содержание пятиокиси ниобия.

Смеси, приготовленные на чистом известняке, как обладающие средними абсорбционными свойствами, используют в качестве эталонов: первую / ~ 2% Nb_2O_5 / - для определения содержаний < 5% Nb_2O_5 , вторую / ~ 10% Nb_2O_5 / - для определения содержаний > 5% Nb_2O_5 .

Правильность состава эталонов / т.е. соответствие фактического содержания пятиокиси ниобия расчетному / проверяют сопоставлением результатов рентгенорадиометрического определения пятиокиси ниобия в стандартных или контрольных образцах с паспортным содержанием в них пятиокиси ниобия.

Искусственные стандартные смеси хранят в эксикуторе или в склянках с хорошо притертой пробкой.

14. Подложки / 2 шт. / - плоскопараллельные таблетки из смеси пятиокиси ниобия и полистирола. Готовят прессованием смесей 70 мг Nb_2O_5 и 200-300 мг полистирола / пер-

вас / и 300-350 мг Nb_2O_5 и 200-300 мг полистирола /вторая/
Первую подложку используют при определении содержаний
 $< 5\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$, вторую - при определении содержаний $> 5\%$. Точ-
ное содержание ниобия в пробе знать не обязательно.

Каждую подложку закрепляют в отдельную оправу из плекс-
сигласа / рис.3 /.

15. Дифференциальные фильтры. Приготавливают из окисей
или углекислых солей иттрия и стронция способом, рекомендо-
ванным в инструкции к прибору "Минерал-2"⁷. Поверхностная
плотность иттрия в фильтре должна быть $0,033 \text{ г}/\text{см}^2$, строн-
ция - $0,0353 \text{ г}/\text{см}^2$.

Аппаратура и оборудование

A. Выпускаемое промышленностью.

1. Приборы "Минерал-2" /РАП -8 / или "Минерал-3" ⁷
в комплектации , выпускаемой заводом.
2. Радиоактивный изотоп Tu^{170} в виде эмпульсированного
источника активностью 0,1 - 0,2 г экв. радио.
3. Весы аналитические.
4. Пресс гидравлический на ~ 4 тонны / рис. I /. Ре-
комендуется школьный пресс, выпускаемый заводом "Физпри-
бор" № 2.

B. Специально изготавливаемое

1. Емкости в виде стаканов с плотно закрывающейся
крышкой и с шайбой /рис.2 / для перемешивания исследуемого
материала с полистиролом - 10 шт.
2. Оправа для подложки / рис.3 А/ -3 шт.
3. Оправа для пробы / рис.3 Б / - 3 шт.
4. Экран свинцовый / рис.6 / для экранирования гильзы
/ с кристаллом и фотоумножителем / прибора "минерал-2"
при определении естественной радиоактивности исследуемого
материала с помощью этого прибора - 1 шт.

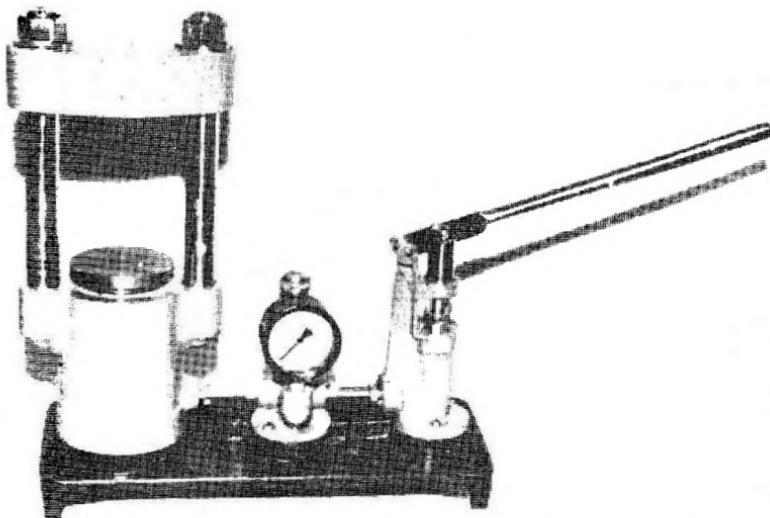


Рис. 1. Пресс гидравлический /общий вид /

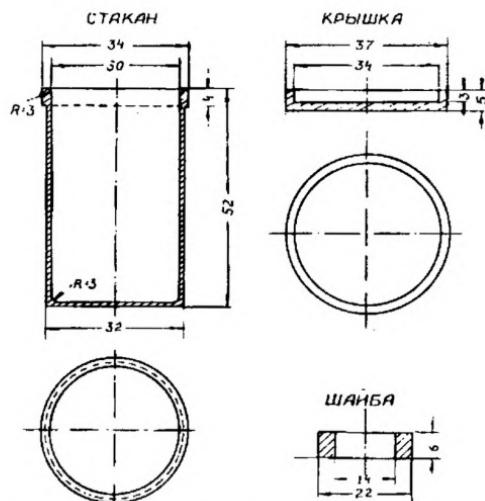


Рис. 2. Стакан для смешивания исследуемого материала с полистиролом. Стакан и крышка выполнены из нержавеющей стали, шайба—из латуни.

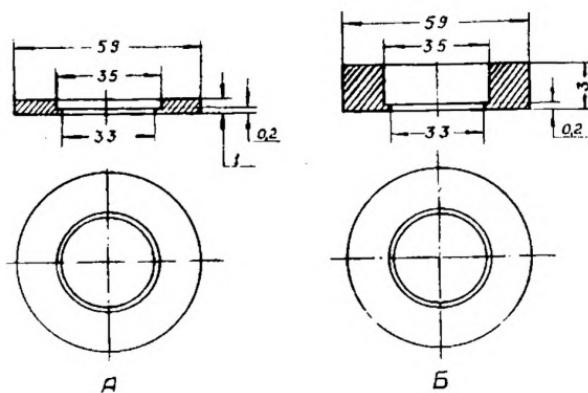


Рис. 3. Оправы из плексигласа:

А - для подложки, Б - для пробы / масштаб по вертикали увеличен в 5 раз /

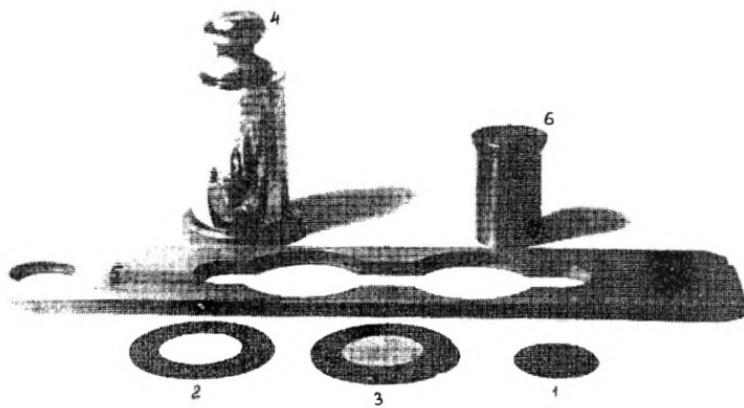


Рис.4. Принадлежности для определения ниобия:

1- подложка; 2- оправа для подложки; 3- оправа для пробы; 4- прессформа; 5 - кассета для проб / прободержатель /; 6- стакан для смешивания исследуемого материала с полистиролом.

Ход анализа

Подготовка проб к анализу

Анализируемые пробы, искусственные стандартные смеси и стандартные или контрольные образцы прессуют в виде плоскокоралльных дисков-таблеток с одинаковой для всех равномерной поверхностью плотностью / $m = 0,087 \text{ г}/\text{см}^2$ /.

В качестве связующего вещества используют полистирол, который добавляют к измельченному до 200 меш исследуемому материалу в постоянной весовой пропорции: на 3 или 4 части пробы 1 часть полистирола $\frac{x}{x}$.

Навеску 0,800 г пробы и 0,200 г полистирола всыпают в стакан / рис. 2, 4 /, опускают в него шейбу, стакан закрывают крышкой и энергично встряхивают в течение ~ 1 мин, чтобы полистирол равномерно распределился в пробе. Полученную смесь засыпают в прессформу / рис. 4 / ^{xx}, разравнивают по-втором поршня прессформы с легким нажимом на его головку и прессуют в течение ~ 1 мин под давлением $150 \text{ кг}/\text{см}^2$ / по манометру /.

Спрессованный образец-таблетку выталкивают поршнем из цилиндра прессформы. На образце мягким карандашом пишут его номер.

При изготовлении подложки и эталонных образцов для большей прочности таблеток прессформу, в которой находится спрессованный материал, нагревают до $\sim 150^\circ\text{C}$ / на электроплитке до легкого испарения влаги на наружной стенке прессформы / и затем, не вынимая таблетки, повторно прессуют в течение ~ 20 мин / до полного остывания прессформы /.

$x/$ Таблетки получаются прочнее, если брать 3 части пробы / 0,900 г / и 1 часть полистирола / 0,300 г /, но при этом несколько ухудшается пороговая чувствительность определения.

$xx/$ Остевшийся на внутренней поверхности стакана и крышки материал счищают кусочком фотопленки, однако даже при самой щадящей работе неизбежна некоторая потеря.

Если она не превышает 30 ± 10 мг, ее можно пренебречь.

В комплекте к прибору - "Минерал-2" прессформа имеется: "приспособление для изготовления фильтров"

Подготовка прибора к работе

Прибор настраивают на K_{α} -линии ниобия по прилагаемой к нему инструкции⁷. Для обеспечения максимальной чувствительности следует установить такую ширину окна дискриминатора и такой коэффициент усиления, чтобы отношение корня квадратного из скорости счета фона и полезного сигнала было наименьшим. Затем оценивают возможную максимальную счетную загрузку прибора. Для этого при различных положениях источника, начиная с более удаленного, измеряют интенсивность аналитических линий ниобия от двух проб, содержащих $\sim 1\%$ и $\sim 3\%$ Nb_2O_5 ($J_{пр.1}$; $J_{пр.3}$), и для каждого положения источника вычисляют отношение $\frac{J_{пр.3}}{J_{пр.1}}$. Максимальную скорость счета с иттриевым фильтром, при которой отношение $\frac{J_{пр.3}}{J_{пр.1}}$ остается постоянным, принимают за предельно допустимую счетную загрузку. В процессе работы следят, чтобы величина скорости счета не превышала предельно допустимую, регулируя ее перемещением источника или используя диафрагмы.

Далее, по K_{α} -линиям молибденового и стронциевого излучателей калибруют фильтры как указано в инструкции к прибору.

Излучатели изготавливаются в виде таблеток на основе известняка и содержит соответственно $\sim 10\%$ молибдена и $\sim 10\%$ стронция.

Фильтры считаются отьюстированными, если величина их разбаланса составляет не более 0,2–0,5%. Разбаланс фильтров проверяют измерением трех "пустых" проб, приготовленных также в виде таблеток из Fe_2O_3 , $CaCO_3$ и SiO_2 .

Определение содержания ниобия

В одно из гнезд прободержателя /рис.4/ устанавливают подложку, закрепленную в оправе, в другое – пустую оправу, толщина которой равна толщине оправы, в которой помещена подложка.

Анализируемую пробу , приготовленную в виде таблетки, помещают в третью свободную оправу и устанавливают в гнезде кассеты поверх уже находящейся там пустой оправы.

Кассету вводят в соответствующую прорезь штатива, устанавливают так, чтобы проба оказалась под потоком возбуждающего излучения, и измеряют скорость счета от пробы с иттриевым / $N'_{\text{пр}}$ / и стронциевым / $N''_{\text{пр}}$ / фильтрами, делая по два измерения с каждым фильтром : $N'_{\text{пр}}$; $N''_{\text{пр}}$; $N''_{\text{пр}}$; $N'_{\text{пр}}$. Затем оправу с анализируемой пробой помещают в другое гнездо кассеты - на подложку - и измеряют суммарную скорость счета от пробы с подложкой с иттриевым / $N'_{\text{п+пр}}$ / и стронциевым / $N''_{\text{п+пр}}$ / фильтрами, делая также по два измерения с каждым фильтром / $N'_{\text{п+пр}}$; $N''_{\text{п+пр}}$; $N''_{\text{п+пр}}$; $N'_{\text{п+пр}}$ /, причем последнюю пару измерений / $N''_{\text{п+пр}}$; $N'_{\text{п+пр}}$ / выполняют, повернув оправу с пробой на 180° вокруг оси, перпендикулярной к их плоскости. Подложка остается всегда в одном и том же фиксированном положении.

Измерение каждой серии проб начинают и заканчивают измерением эталона и пустой пробы^{X/}. Таким образом, в течение рабочего дня эталонную и пустую пробу измеряют 2-3 раза. Необходимо обращать особое внимание на воспроизводимость результатов этих измерений в течение нескольких дней, так как это указывает на стабильность работы аппаратуры.

Продолжительность одного измерения пробы с подложкой составляет 1 мин, пробы без подложки - 4 мин при содержании $< 0,2\%$ Nb_2O_5 , 2 мин - при содержании $0,2\%-2\%$ Nb_2O_5 и 1 мин при содержании $> 2\%$ Nb_2O_5 .

Форма записи измерений приведена в таблице 3.

Указания по технике безопасности даны в инструкции по эксплуатации прибора⁷.

^{X/} Пустую пробу измеряют только без подложки.

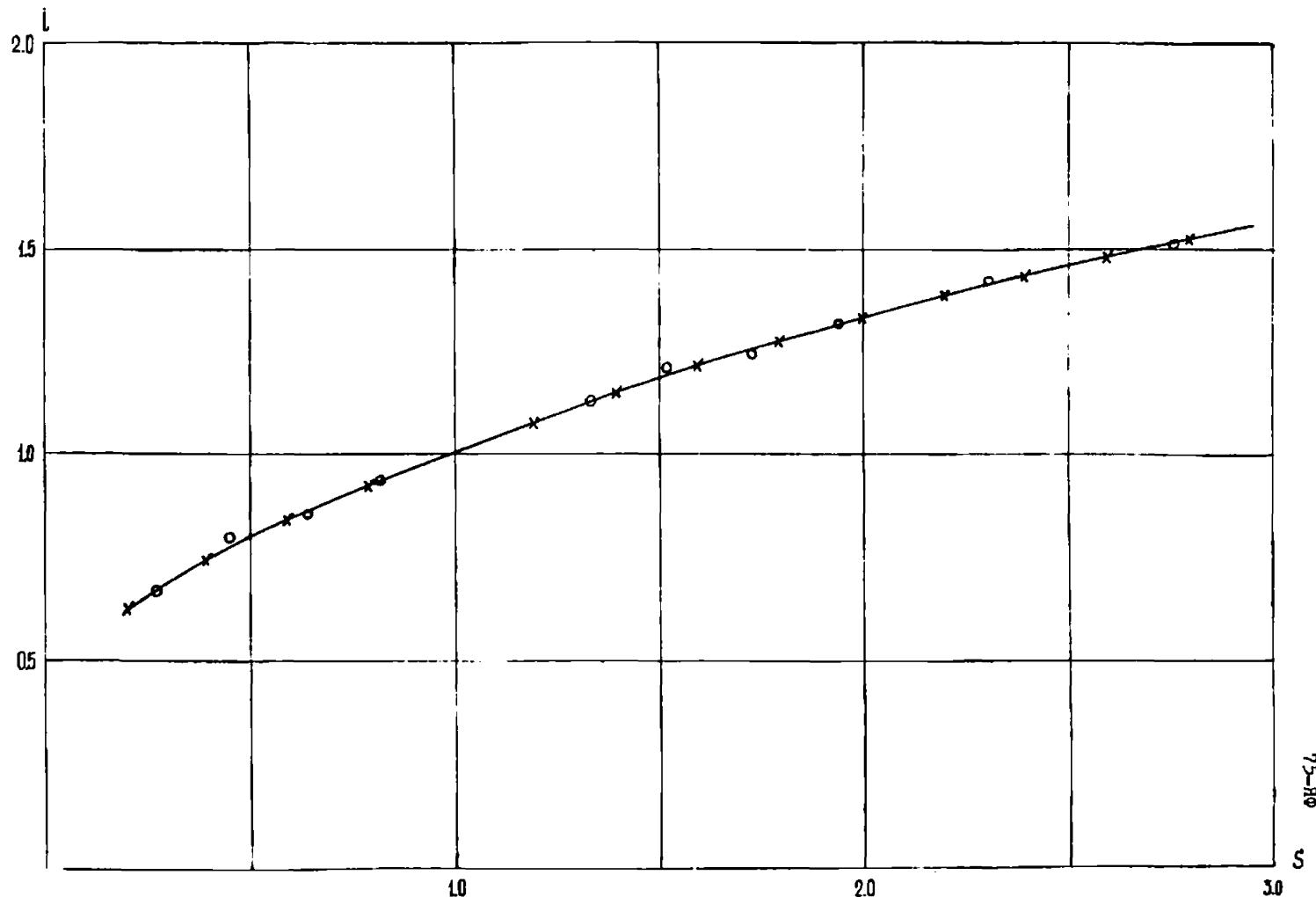


График зависимости $i_{np} = f(S_{np})$
 0 - экспериментальные точки
 Х - теоретические точки, рассчитанные по формуле /10/ при $m \cdot \bar{U}_{3T} = 2,087$

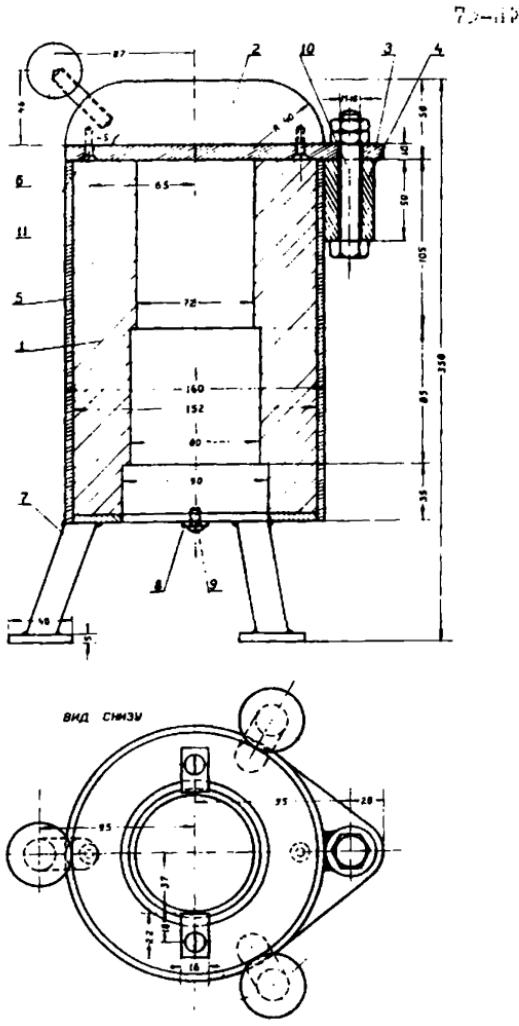


Рис.6. Сцинцовый экран для измерения естественной радиоактивности

Вычисление результатов

Для каждой измеренной пробы / эталона, пустой, анализируемой/ вычисляют следующие величины:

1. Среднее значение разности скоростей счета Δ с одним и другим фильтрами, полученных при измерениях без подложки $\Delta_{\text{пр}} = (N'_{\text{пр}} - N''_{\text{пр}})_{\text{ср}}$ и при измерениях с подложкой

$$\Delta_{n+\text{пр}} = (N'_{n+\text{пр}} - N''_{n+\text{пр}})_{\text{ср}}$$

2. Интенсивность характеристического излучения пробы $S_{\text{пр}} = \Delta_{\text{пр}} - \Delta_0$,

где: Δ_0 – разбаланс фильтров, определяемый по измерениям (без подложки) пустой пробы (известняка)

$$\Delta_0 = (N'_0 - N''_0)_{\text{ср}}$$

3. Интенсивность характеристического излучения подложки при экранировании ее пробой $S_{n,\text{пр}}$

$$S_{n,\text{пр}} = \Delta_{n+\text{пр}} - \Delta_{\text{пр}}$$

4. Величину $S_{\text{пр}}$ для каждой пробы: $S_{\text{пр}} = \frac{S_{n,\text{пр}}}{S_{n,\text{эт}}} \times /$
По графику $i_{\text{пр}} = f(S_{\text{пр}})$ /рис.5/ находят соответствующее найденному значению $S_{\text{пр}}$ значение коэффициента $i_{\text{пр}}$.

Содержание ниобия рассчитывают по формуле /I/. При мер расчета приведен в табл. 3

Определение поправки на радиоактивные элементы
/уран и торий /

При наличии в исследуемой пробе урана и тория содержание ниобия, рассчитанное по формуле /I/, получается завышенным на величину ΔC .

$$\Delta C = 0,37 C_{Th} + 0,22 C_U \quad /3 /$$

x/ Если величина $S_{\text{пр}}$ получится меньше 0,3, то необходимо повторить анализ, разбавив пробу наполнителем в 2-5 раз и соответственно изменяв величину невесок пробы.
Разбавление пробы следует учесть при вычислении результатов определения ниобия .

где : C_{Th} и C_U - содержание в пробе тория и урана, % 0,37 и 0,22- числа, показывающие, какому содержанию Nb_2O_5 эквивалентны I% тория и урана при рентгено- радиометрическом анализе.

В случае прецизионного определения ниобия содержание урана и тория определяют $\beta-\gamma$ - методом анализа радиоактивных руд ⁶.

При массовых анализах, когда суммарное содержание тория и урана / $C_{Th} + C_U$ / в два и более раз ниже содержания ниобия, то есть

$$\frac{\Sigma(C_{Th} + C_U)}{C_{Nb_2O_5}} \leq 0,5$$

вместо раздельного определения урана и тория $\beta-\gamma$ - методом определяют естественную радиоактивность пробы по $(\beta+\gamma)$ - лучам, и поправку ΔC находят по формуле

$$\Delta C = a \cdot A_{\beta+\gamma} \quad /4/$$

где: $A_{\beta+\gamma}$ - естественная радиоактивность пробы, выраженная в процентах равновесного урана,

$$a = \frac{0,22 + 0,37}{I + K b} \quad /5/$$

b - урановый эквивалент тория при определении естественной радиоактивности.

K - средняя величина отношения содержания тория к содержанию урана ($\frac{C_{Th}}{C_U}$).

При наличии в исследуемом материале только урана

$$a = 0,22; \quad \text{при наличии только тория } a = \frac{0,37}{b}$$

При постоянном отношении содержаний тория и урана к содержанию Nb_2O_5 ($\frac{C_{Th}}{C_{Nb_2O_5}} = P_1$; $\frac{C_U}{C_{Nb_2O_5}} = P_2$) вместо

поправки ΔC определяют коэффициент q :

$$q = \frac{I}{I + 0,37 P_1 + 0,22 P_2} \quad /6/$$

и результат, рассчитанный по формуле /1/, умножают на этот коэффициент.

Естественную радиоактивность исследуемых проб можно

определять как с помощью специальной аппаратуры⁶, так и с помощью установок "Минерал-2" и "Минерал-3".

В последнем случае гильзу прибора с кристаллом и фотомультиплером вынимают из штатива, помещают в свинцовый экран / рис.6 /, устанавливают максимальную ширину окна монитора, усиление 1:4 и порог дискриминации, соответствующий наибольшему отношению скорости счета от уранового эталона к скорости счета фона.

В этих условиях измеряют скорость счета ($\beta + \gamma$) - излучения уранового и ториевого эталона ($J_{\beta+\gamma}^U$; $J_{\beta+\gamma}^{Th}$), исследуемых проб ($J_{\beta+\gamma}^{пр}$) и натурального фона ($J_{\beta+\gamma}^{н.ф.}$).

Рассчитывают урановый эквивалент тория по формуле

$$b = \frac{C_U (J_{\beta+\gamma}^{Th} - J_{\beta+\gamma}^{н.ф.})}{C_{Th}} \quad /7/$$

где : C_U , C_{Th} - содержание урана в урановом эталоне и тория в ториевом эталоне.

Естественную радиоактивность исследуемых проб рассчитывают по формуле:

$$A_{\beta+\gamma} = \frac{C_{Th} (J_{\beta+\gamma}^{пр} - J_{\beta+\gamma}^{н.ф.})}{(J_{\beta+\gamma}^{Th} - J_{\beta+\gamma}^{н.ф.})} \quad /8/$$

Для измерения пользуются теми же образцами - таблетками.

Построение графика зависимости $i_{пр} = f(S_{пр})$

Данными для построения графика $i_{пр} = f(S_{пр})$ являются дискретные значения величины $S_{пр}$ и коэффициента $i_{пр}$.

$S_{пр}$ - безразмерная величина, характеризующая отличие абсорбционных свойств исследуемой пробы от абсорбционных свойств эталонного образца.

$$S_{пр} = \frac{J_{пр}}{J_{эт}} = \frac{e^{-m\bar{\mu}_{пр}}}{e^{-m\bar{\mu}_{эт}}} \quad /9/$$

где: $\bar{\mu}_{эт}$; $\bar{\mu}_{пр}$ - приведенные массовые коэффициенты поглощения первичного / возбуждающего/ и вторичного / аэллитических линий / излучения в эталонном образце и в исследуемой пробе.

$i_{пр}$ - коэффициент, зависящий от $S_{пр}$, $J_{пр}$, $J_{эт}$, $C_{пр}$, $C_{эт}$ следующим образом:

$$i_{\text{пр}} = f(S_{\text{пр}}) = \frac{\frac{J_{\text{пр}}}{S_{\text{пр}}}}{\frac{J_{\text{эт}}}{S_{\text{эт}}} - \frac{m \bar{\mu}_{\text{эт}} (1 - S_{\text{пр}} \cdot e^{-m \bar{\mu}_{\text{эт}}})}{(m \bar{\mu}_{\text{эт}} - 2,3 \ell q S_{\text{пр}})(1 - e^{-m \bar{\mu}_{\text{эт}}})}} \quad / 10 /$$

Соответственные значения $S_{\text{пр}}$ и $i_{\text{пр}}$ могут быть получены как экспериментальным, так и расчетным путем, если известна постоянная для данного эталонного образца величина $m \bar{\mu}_{\text{эт}}$.

Для расчетного определения $i_{\text{пр}}$ в зависимости от $S_{\text{пр}}$ предварительно находят среднее значение $m \bar{\mu}_{\text{эт}}$ по нескольким измерениям интенсивности K_{λ} — линий ниобия от подложки, экранированной эталонным образцом / $J_{\text{пр.эт}}$ /, и от неэкранированной подложки / $J_{\text{п}}$ /.

$$m \bar{\mu}_{\text{эт}} = 2,3 \ell q \frac{J_{\text{п}}}{J_{\text{пр.эт}}} \quad / II /$$

Определения $m \bar{\mu}_{\text{пр}}$ не требуется.

Значение $i_{\text{пр}}$ в зависимости от $S_{\text{пр}}$ вычисляют по формуле / 10 /, задавая ряд дискретных значений величины $S_{\text{пр}}$ в пределах от 0,2 до 2,5 ^{x/} с интервалом 0,2-0,3.

По заданным значениям $S_{\text{пр}}$ и рассчитанным значениям $i_{\text{пр}}$ строят график $i_{\text{пр}} = f(S_{\text{пр}})$.

Чтобы проверить правильность графика, экспериментально определяют ряд величин $S_{\text{пр}}$ и $i_{\text{пр}}$. Для этого в качестве проб измеряют искусственные стандартные смеси с различным составом наполнителя и одинаковой концентрацией Nb_2O_5 , равной концентрации ее в эталонном образце / смесь на основе CaCO_3 /.

Для каждой искусственной стандартной смеси рассчитывают значение $S_{\text{пр}}$ по формуле / 9 / и коэффициента $i_{\text{пр}}$ по формуле / 10 /.

Пример такого расчета дан в табл. 3.

Результаты экспериментального определения $S_{\text{пр}}$ и $i_{\text{пр}}$ должны близко, в пределах точности измерений, укладываться в расчетный график $i_{\text{пр}} = f(S_{\text{пр}})$.

x/ При анализе руд и продуктов их обогащения величина $S_{\text{пр}}$ практически может изменяться в пределах 0,4-2,3 в зависимости от состава исследуемого материала.

Форма записи при флуоресцентном рентгенорадиометрическом анализе в промежуточных слоях с использованием способа подложки.

Таблица 9

| № проб | Измерения проб с подложкой / "пр + п" / | | | | | Измерения проб без подложки / "пр" / | | | | | Скорость счета от подложки при измерении ее пробой | $S_{\text{пр}} = \frac{\Delta_{\text{п.пр}}}{\Delta_{\text{п.эт}}}$ | $t_{\text{пр}} = f(S_{\text{пр}})$ | $C_{\text{пр}} = \frac{C_{\text{эт}} (\Delta_{\text{пр}} - \Delta_p)}{(\Delta_{\text{эт}} - \Delta_p) t_{\text{пр}}} \cdot \% \text{Nb}_2\text{O}_5$ |
|--------|---|------------------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------------|-------------------------------------|------------------------|--|---|------------------------------------|--|
| | для измерения / от счета / | Счет с фильтрами 10^8 имп. | длительность измерения / от счета / | измерение / от счета / | Счет с фильтрами 10^8 имп. | длительность измерения / от счета / | измерение / от счета / | Счет с фильтрами 10^8 имп. | длительность измерения / от счета / | измерение / от счета / | | | | |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | II | 12 | 13 | 14 | 15 |

Пример расчетов при установлении графической зависимости

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|-------|------|-------|-------|-------|---|-------|-------|------|------|--|--|--|
| Наполнитель / известняк/ | | | | | | | 4 | 251,4 | 249,6 | 1,8 | | | | |
| Эталон | | | | | | | 4 | 251,0 | 249,6 | 1,4 | | | | |
| $^{28}\text{Nb}_2\text{O}_5$ | I | 167,7 | 86,4 | 81,3 | 80,7 | 81,0 | I | 105,2 | 68,0 | 37,2 | | | | |
| | I | 167,7 | 87,0 | 80,7 | 81,0 | I | I | 105,0 | 67,4 | 37,6 | 87,4 | | | |
| Смесь H-2 | I | III,5 | 74,2 | 37,9 | 36,7 | 37,0 | I | 86,4 | 61,6 | 24,8 | | | | |
| $^{28}\text{Nb}_2\text{O}_5$ | I | III,9 | 74,2 | 36,7 | 37,0 | I | I | 86,8 | 61,4 | 25,4 | 25,1 | | | |
| Смесь H-7 | I | 192,8 | 91,8 | 101,0 | 100,2 | 100,6 | I | III,8 | 69,6 | 42,2 | | | | |
| $^{28}\text{Nb}_2\text{O}_5$ | I | 192,0 | 91,8 | 100,2 | 100,6 | I | I | III,7 | 69,9 | 41,8 | 42,0 | | | |
| Эталон | | | | | | | | | | | | | | |
| $^{28}\text{Nb}_2\text{O}_5$ | I | 167,0 | 87,6 | 79,4 | 80,2 | 79,8 | I | 104,4 | 68,2 | 36,2 | | | | |
| | I | 167,6 | 87,4 | 80,2 | 79,8 | I | I | 104,5 | 67,6 | 37,0 | 86,6 | | | |
| Ср. $\Delta_{\text{эт}+\text{п}} = \frac{81,0 + 79,8}{2} = 80,4$ Для смеси H-2 | | | | | | | | | | | | | | |
| $S_{\text{пр}} = \frac{\Delta_{\text{пр}+\text{п}} - \Delta_{\text{пр}}}{\Delta_{\text{эт}+\text{п}} - \Delta_{\text{эт}}} = \frac{37,0 - 25,1}{80,4 - 87,0} = \frac{11,9}{-6,6} = 0,278; t_{\text{пр}} = \frac{\Delta_{\text{пр}} - \Delta_p}{\Delta_{\text{эт}} - \Delta_o} = \frac{25,1 - 0,4}{87,0 - 0,4} = \frac{24,7}{86,6} = 0,277$ | | | | | | | | | | | | | | |
| Ср. $\Delta_{\text{эт}} = \frac{37,4 + 36,6}{2} = 37,0$ | | | | | | | | | | | | | | |
| H-7 | | | | | | | | | | | | | | |
| $S_{\text{пр}} = \frac{100,6 - 42,0}{80,4 - 37,0} = \frac{58,6}{43,6} = 1,34; t_{\text{пр}} = \frac{42,0 - 0,4}{87,0 - 0,4} = \frac{41,6}{86,6} = 1,14$ | | | | | | | | | | | | | | |

Ср. $\Delta_o = 0,4$ - разбаланс фильтров

| I | 1 | 2 | 1 | 3 | 1 | 4 | 1 | 5 | 1 | 6 | 1 | 7 | 1 | 8 | 1 | 9 | 1 | 10 | 1 | II | 1 | 12 | 1 | 18 | 1 | 14 | 1 | 15 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|---|----|---|----|---|----|---|----|---|----|
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|---|----|---|----|---|----|---|----|---|----|

Пример вычисления результатов анализа.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|---|------|------|------|------|-------|-------|-----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Проба 42 | I | 94,4 | 72,2 | 22,2 | 4 | 240,6 | 234,3 | 6,3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 94,4 | 72,0 | 22,4 | 22,3 | 240,9 | 234,4 | 6,5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

$$S_{\text{пр}} = \frac{\Delta_{\text{пр}} + n - \Delta_{\text{пр}}}{\Delta_{\text{эт}} + n - \Delta_{\text{эт}}} = \frac{22,3 - 1,6}{37,0 - 0,4} = \frac{20,7}{43,6} = 0,475$$

Из графика /рис.5/ $i_{\text{пр}} = f(S_{\text{пр}})$ находят значение $i_{\text{пр}}$, соответствующее данному $S_{\text{пр}} = 0,475$ и равное 0,780.

$$C_{\text{пр}} = \frac{C_{\text{эт}} / \Delta_{\text{пр}} - \Delta_0 / \Delta_{\text{эт}}}{C_0 / i_{\text{пр}}} = \frac{2,0 / 1,6 - 0,4 / 37,0}{37,0 - 0,4 / 0,78} = \frac{2,1,2}{36,6,0,78} = 0,084%$$

Примечание: Приведенные данные получены с распознанным источником $T_{\text{д}}^{170}$.

Литература

1. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. Гостехиздат, 1957.
2. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. Изд-во физ.-мат. литературы, 1959.
3. Быков В.П., Сорокин И.В. "Способ графического нахождения гипотетических эталонов при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе". Ж.Зав.лаб. № 4, 1966.
4. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960.
5. Залесский В.Ю. Материалы УШ совещания работников лабораторий геологических организаций, 1961.
6. Межиборская Х.Б., Шашкин В.Л., Шумилин И.П. Анализ радиоактивных руд β - γ -методом. Атомиздат, 1960.
7. Техническое описание и инструкция по эксплуатации рентгенорадиометрического анализатора Минерал-2/РАП-8/.
8. Якубович А.Л. Ускоренный анализ минерального сырья с применением сцинтилляционной аппаратуры. Госатомиздат, 1963.
9. Якубович А.Л., Залесский В.Ю. Рентгенорадиометрический метод и аппаратура для ускоренного анализа химического состава вещества. В кн. "Труды Всесоюзной конференции по применению радиоактивных изотопов в народном хозяйстве". Рига, 1960 г.т.4. Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хозяйстве СССР. М. Госатомиздат, 1961.
10. Якубович А.Л., Залесский В.Ю. Ж.Зав.лаб. № 6, 1961

Сдано в печать 18/УП-68 г. Подп. к печати 19/ХП-68 г.
153638 Заказ 82 Тираж 400 экз.

Опытно-экспериментальное предприятие ВИМСа

Х 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 внутривнебораторного 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 анализа. | Ошибка анализа должна укладываться в допуски | I |
| IV. | Анализ технологических продуктов | Текущий контроль технологических процессов | Ошибка анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком. | I-2 |
| V. | Особо точный анализ геохимических проб | Определение редких и рассеянных элементов "элементов-спутников" при близких к кляровым 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. | Полуколичественный анализ | Качественная характеристика минерального сырья с оценкой титровочным 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 нормируется | |