

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 ГТИ 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 № 75-ЯФ**

**ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ**  
**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 Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № 8 от 13 июня 1966 г. / и утверждена ВИАМСом с введением в действие с I/IX - 1968 года.

## ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В КАРБОНАТИТОВЫХ И ГРАНИТОИДНЫХ РУДАХ И В ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ<sup>x/</sup>

### Сущность метода

Флуоресцентный рентгенорадиометрический метод определения ниобия<sup>xx/</sup> основан 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"<sup>7,8</sup>, в которых возбуждение осуществляется с помощью радиоактивного изотопа  $Ti^{170}$ .

Анализ ведут по  $K_{\alpha_1+\alpha_2}$  - 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 ВИАМСа, 1966 г.

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

$K_{\alpha_1+\alpha_2}$ -линии излучения ниобия отделяют от линий излучения других элементов, присутствующих в пробе, с помощью дифференциальных фильтров / фильтры Росса / из иттрия и стронция.

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

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"<sup>3</sup>. Этот способ заключается в измерении интенсивности  $K_{\alpha_1+\alpha_2}$ -линий ниобия от эталонного образца /  $J_{\text{эт}}$  / и от исследуемой пробы /  $J_{\text{пр}}$  /, а также от подложки, содержащей ниобий, при экранировании ее поочередно эталонным образцом и пробой /  $J_{\text{п.эт}}$ ;  $J_{\text{п.пр}}$  /.

Содержание определяемого элемента в исследуемой пробе рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{пр}} = \frac{J_{\text{пр}}}{\frac{J_{\text{эт}}}{C_{\text{эт}}} \cdot i} \quad / 1 /$$

где:  $C_{\text{эт}}$  - 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

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

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

Флуоресцентному рентгенорадиометрическому определению ниобия с иттриевым и стронциевым фильтрами мешают уран, торий и иттрий, так как в полосу пропускания этих фильтров попадают  $L_{\alpha}$ -линии урана и тория и  $K_{\alpha}$ -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 мешающих 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<sup>х/</sup>, поскольку эти элементы часто сопутствуют ниобию в минеральном сырье; иттрий же обычно не сопутствует ниобию и, следовательно, ошибка, вызванная 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 расхождения / 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%  $Nb_2O_5$ .

---

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

Таблица I.

Допустимые расхождения <sup>4</sup>

Содержание ниобия % Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Допустимые расхождения отн. %
Выше 10	5
I - 10	15 - 8
0,05- I	20 -15
0,02- 0,05	30 -20

В присутствии значительных количеств / п % / 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<sub>α</sub> - 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. Тревоксид 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 азотно-туковый завод / .
9. Парафин для лабораторных целей, очищ.
10. Стандартные или контрольные образцы с надежно установленным содержанием ниобия / порядка ~0,п - п,0% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /, 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 содержат по 1% урана и тория.

13. Искусственные стандартные смеси для определения зависимости  $i_{np} = f(S_{np})$ , содержащие по ~ 2% и по ~ 10%  $Nb_2O_5$ . В качестве наполнителей используют тонкоистертый / 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
Н-1	2%	$Fe_2O_3$
Н-2	10%	2 вес.ч. $Fe_2O_3$ + 1 вес.ч. $CaCO_3$
Н-3	$\left\{ \begin{array}{l} 2\% \\ 10\% \end{array} \right\}$	1 вес.ч. $Fe_2O_3$ + 2 вес.ч. $CaCO_3$
Н-4	$\left\{ \begin{array}{l} 2\% \\ 10\% \end{array} \right\}$	1 вес.ч. $Fe_2O_3$ + 6 вес.ч. $CaCO_3$
Н-5	$\left\{ \begin{array}{l} 2\% \\ 10\% \end{array} \right\}$	$CaCO_3$
Н-6	$\left\{ \begin{array}{l} 2\% \\ 10\% \end{array} \right\}$	2 вес.ч. $CaCO_3$ + 1 вес.ч. $SiO_2$
Н-7	$\left\{ \begin{array}{l} 2\% \\ 10\% \end{array} \right\}$	1 вес.ч. $CaCO_3$ + 2 вес.ч. $SiO_2$
Н-8	$\left\{ \begin{array}{l} 2\% \\ 10\% \end{array} \right\}$	$SiO_2$
Н-9	$\left\{ \begin{array}{l} 2\% \\ 10\% \end{array} \right\}$	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 пятиоксида ниобия, смачивают спиртом и тщательно истирают и перемешивают. Добавляют остальной наполнитель и снова перемешивают, дважды смачивая спиртом. Полученная смесь после полного испарения спирта содержит около 10%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Точное содержание  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  рассчитывают исходя из количества примесей во взятой пятиокиси ниобия.

Навеску 2,000 г полученной смеси смачивают таким же способом с 8,00 г того же наполнителя. Получают вторую смесь, содержащую в 5 раз меньше пятиоксида ниобия, чем первая /  $\sim 2\%$  / .

Таким образом готовят стандартные смеси на каждом наполнителе, содержащие  $\sim 2\%$  и  $\sim 10\%$   $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Связующим веществом служит полистирол.

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

Смеси, приготовленные на чистом известняке, как обладающие средними абсорбционными свойствами, используют в качестве эталонов: первую /  $\sim 2\%$   $\text{Nb}_2\text{O}_5$  / - для определения содержаний  $< 5\%$   $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , вторую /  $\sim 10\%$   $\text{Nb}_2\text{O}_5$  / - для определения содержаний  $> 5\%$   $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

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

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

14. Подложки / 2 шт. / - плоскопараллельные таблетки из смеси пятиоксида ниобия и полистирола. Готовят прессованием смесей 70 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и 200-300 мг полистирола / пер-

вая / к: 300-350 мг  $Nb_2O_5$  и 200-300 мг полистирола / вторая / Первую подложку используют при определении содержаний  $< 5\%$   $Nb_2O_5$ , вторую - при определении содержаний  $> 5\%$ . Точное содержание ниобия в пробе знать не обязательно.

Каждую подложку закрепляют в отдельную оправу из плексигласа / рис.3 /.

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

### Аппаратура и оборудование

#### А. Выпускаемое промышленностью.

1. Приборы "Минерал-2" /РАП -8 / или "Минерал-3"<sup>7</sup> в комплектации, выпускаемой заводом.

2. Радиоактивный изотоп  $Tu^{170}$  в виде запулированного источника активностью 0,1 - 0,2 г экв. радия.

3. Весы аналитические.

4. Пресс гидравлический на ~ 4 тонны / рис. 1 /. Рекомендуется школьный пресс, выпускаемый заводом "Физприбор" № 2.

#### Б. Специально изготовляемое

1. Емкости в виде стаканов с плотно закрывающейся крышкой и с шейбой /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.

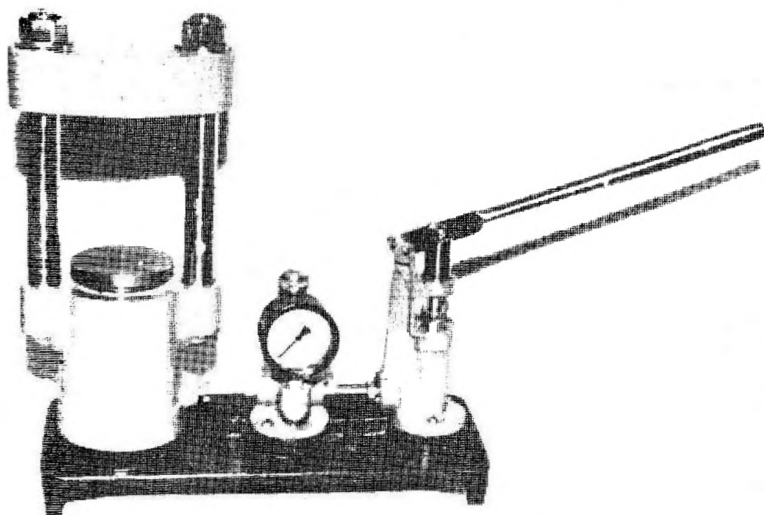


Рис. 1. Пресс гидравлический /общий вид /

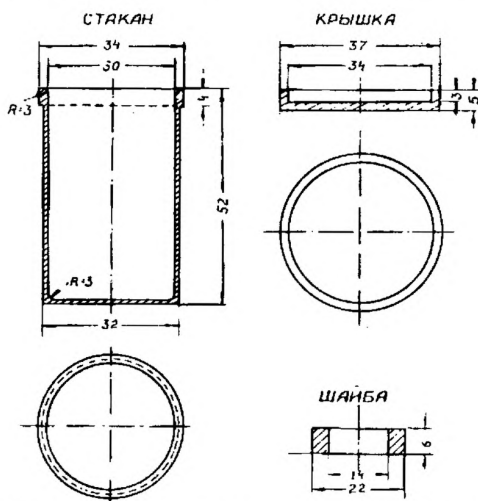


Рис. 2. Стакан для смешивания исследуемого материала с полистиролом. Стакан и крышка выполнены из нержавеющей стали, шайба—из латуни.

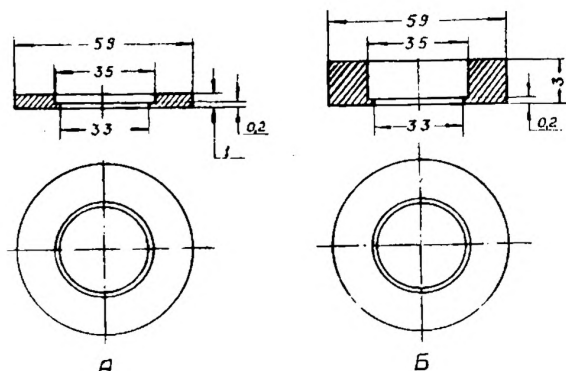


Рис. 3. Оправы из плексигласа:

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

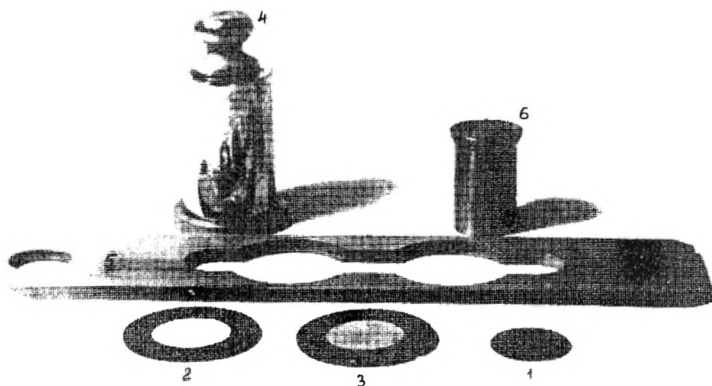


Рис. 4. Принадлежности для определения ниобия:

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

## Ход анализа

## Подготовке проб к анализу

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

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 <sup>х/</sup>.

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  $\sim 1$  мин, чтобы полистирол равномерно распределился в пробе. Полученную смесь засыпают в прессформу / рис. 4 / <sup>xx/</sup>, разравнивают поворотом поршня прессформы с легким нажимом на его головку и прессуют в течение  $\sim 1$  мин под давлением  $150 \text{ кг/см}^2$  / 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 шипения влаги на наружной стенке прессформы / и затем, не вынимая таблетки, повторно прессуют в течение  $\sim 20$  мин / до полного остывания прессформы /.

х/ 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/ Оставшийся на внутренней поверхности стакана и крышки материал счищают кусочком фотопленки, однако даже при самой тщательной работе неизбежна некоторая потеря. Если она не превышает  $30 \pm 10$  мг, ее можно пренебречь.

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

## Подготовка прибора к работе

Прибор настраивают на  $K_{\alpha}$ -линии ниобия по прилагаемой к нему инструкции <sup>7</sup>. 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 величины скорости счета не превышали предельно допустимую, регулируя ее перемещением источника или используя диафрагмы.

Далее, по  $K_{\alpha}$  - линиям молибденового и стронциевого излучателей используют фильтры как указано в инструкции к прибору.

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

Фильтры считаются отъюстированными, 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 гнездо 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  $/N'_{пр}/$  и стронциевым  $/N''_{пр}/$  фильтрами, делая по два измерения с каждым фильтром:  $N'_{пр}$ ;  $N''_{пр}$ ;  $N'_{пр}$ ;  $N''_{пр}$ . Затем оправу с анализируемой пробой помещают в другое гнездо кассеты — на подложку — и измеряют суммарную скорость счета от пробы с подложкой с иттриевым  $/N'_{п+пр}/$  и стронциевым  $/N''_{п+пр}/$  фильтрами, делая также по два измерения с каждым фильтром  $/N'_{п+пр}$ ;  $N''_{п+пр}$ ;  $N'_{п+пр}$ ;  $N''_{п+пр}/$ , причем последнюю пару измерений  $/N'_{п+пр}$ ;  $N''_{п+пр}/$  выполняют, повернув оправу с пробой на  $180^\circ$  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<sup>х/</sup>. 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  $< 0,2\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$ , 2 мин — при содержании  $0,2-2\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$  и 1 мин при содержании  $> 2\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$ .

Форма записи измерений приведена в таблице 3.

Указания по технике безопасности даны в инструкции по эксплуатации прибора<sup>7</sup>.

---

х/ Пустую пробу измеряют только без подложки.



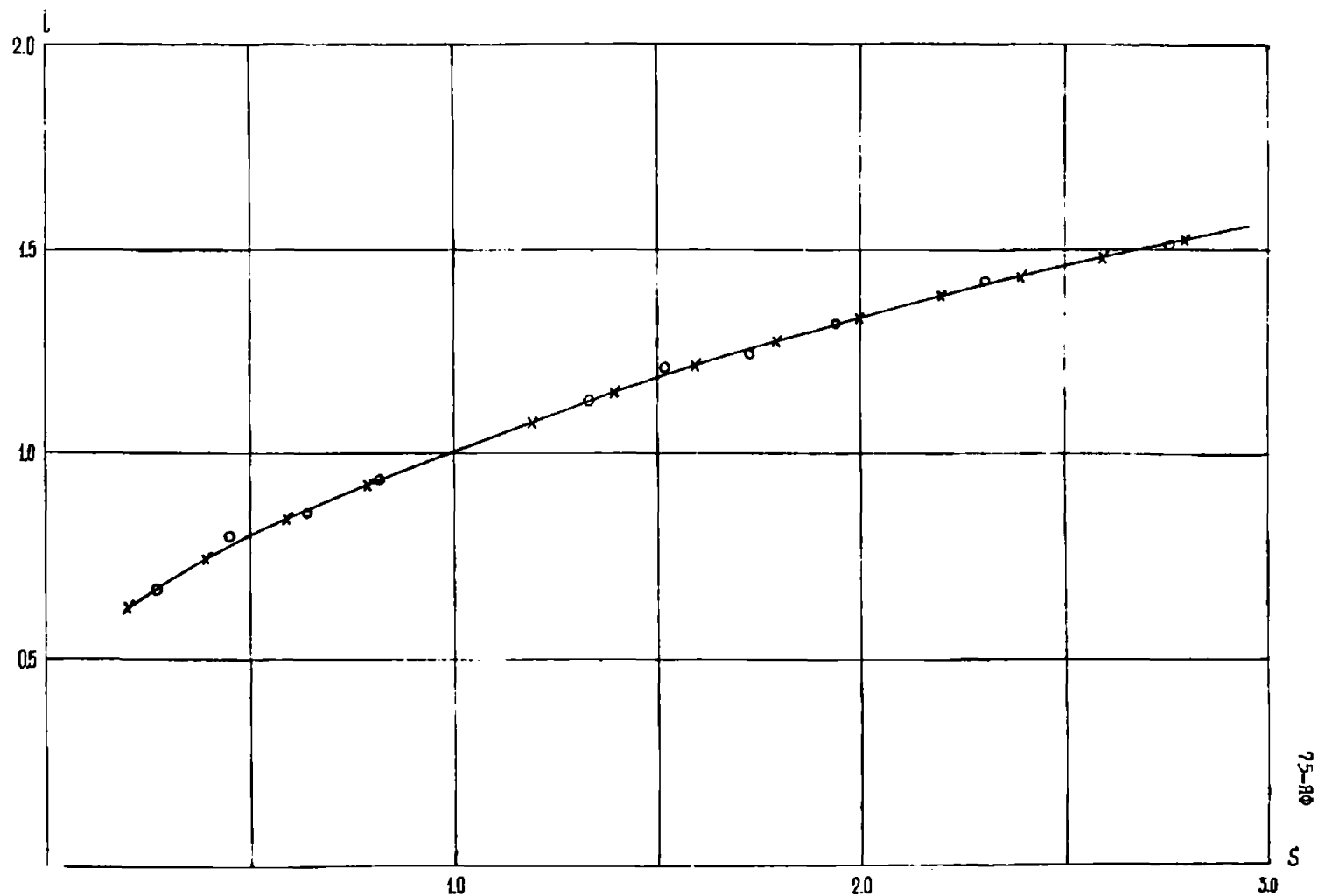


рис. 5. График зависимости  $i_{np} = f(S_{np})$

○ - экспериментальные точки

× - теоретические точки, рассчитанные по формуле /10/ при  $m \cdot \sqrt{L_{gr}} = 2,087$



## Вычисление результатов

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

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

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

2. Интенсивность характеристического излучения пробы  $\mathcal{I}_{пр} = \Delta_{пр} - \Delta_0$ ,

где:  $\Delta_0$  - разбаланс фильтров, определяемый по измерениям (без подложки) пустой пробы (известняка)

$$\Delta_0 = (N'_0 - N''_0)_{ср}$$

3. Интенсивность характеристического излучения подложки при экранировании ее пробой  $\mathcal{I}_{п.пр}$

$$\mathcal{I}_{п.пр} = \Delta_{п+пр} - \Delta_{пр}$$

4. Величину  $S_{пр}$  для каждой пробы:  $S_{пр} = \frac{\mathcal{I}_{п.пр}}{\mathcal{I}_{п.эт}}$  х/

По графику  $i_{пр} = f(S_{пр})$  /рис.5/ находят соответствующее найденному значению  $S_{пр}$  значение коэффициента  $i_{пр}$ .

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  $\Delta C$ .

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

х/ Если величина  $S_{пр}$  получится меньше 0,3, то необходимо повторить анализ, разбавив пробу наполнителем в 2-5 раз и соответственно изменив величину навесок 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 1% тория и урана при рентгено-  
радиометрическом анализе.

В случае прецизионного определения ниобия содержание урана и тория определяют  $\beta$ - $\gamma$  - методом анализе радиоактивных руд <sup>6</sup>.

При массовых анализах, когда суммарное содержание то -  
рия 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  $\beta$ - $\gamma$  - мето-  
дом определяют естественную радиоактивность пробы по  
(  $\beta + \gamma$  ) - лучам, и поправку  $\Delta C$  находят по формуле

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

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

$a$  - коэффициент

$$a = \frac{0,22 + 0,37 K}{1 + K b} \quad /5/$$

$b$  - урановый эквивалент тория при определении естественной  
радиоактивности.

$K$  - средняя величина отношения содержания тория к содержа-  
нию урана (  $\frac{C_{Th}}{C_{U}}$  ) .

При наличии в исследуемом материале только урана

$a = 0,22$ ;

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  $\Delta C$  определяют коэффициент  $q$ :

$$q = \frac{1}{1 + 0,37 P_1 + 0,22 P_2} \quad /6/$$

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

Естественную радиоактивность исследуемых проб можно

определять как с помощью специальной аппаратуры <sup>6</sup>, так и с помощью установок "Минерал-2" и "Минерал-3".

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

В этих условиях измеряют скорости 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:

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

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.

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

где:  $\bar{\mu}_{эт}$ ;  $\bar{\mu}_{пр}$  - приведенные массовые коэффициенты поглощения первичного /возбуждающего/ и вторичного /аналитических 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:

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

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  $m \cdot \bar{\mu}_{\text{эт}}$ .

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

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

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

Значение  $i_{\text{пр}}$  в зависимости от  $S_{\text{пр}}$  вычисляют по формуле /IO/, задавая ряд дискретных значений величины  $S_{\text{пр}}$  в пределах от 0,2 до 2,5  $\times$  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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , равной концентрации ее в эталонном образце / смесь на основе  $\text{CaCO}_3$  /.

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

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  $i_{\text{пр}} = f(S_{\text{пр}})$ .

х/ 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 рентгенометрическом анализе в промежуточных слоях с использованием опробоа подложки.

Таблица 3

№ проб	Измерения проб с подложкой / "пр + л" /					Измерения проб без подложки / "пр" /					Скорость счета от подложки при экранировании ее пробой $\Delta_{п.пр} = \Delta_{пр+л} - \Delta_{пр}$	$S_{пр} = \frac{\Delta_{п.пр}}{\Delta_{п.эт}}$	$l_{пр} = f(S_{пр})$	$C_{пр} = \frac{C_{эт}(\Delta_{пр} - \Delta_0)}{(\Delta_{эт} - \Delta_0) l_{пр}}$ % Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Дл-та измерения /от-счета/ t мин	Счет с фильт-рами 10 <sup>8</sup> нмп.		$\Delta_{пр+л} = \frac{(N' - N'')}{t}$	Дл-та измерения /от-счета/ t мин	Счет с фильт-рами 10 <sup>8</sup> нмп.		$\Delta_{пр} = \frac{(N' - N'')}{t}$						
		У-фильтр N'	S <sub>з</sub> -фильтр N''			(N' - N'')	У-фильтр N'		S <sub>з</sub> -фильтр N''	(N' - N'')				
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

Пример расчетов при установлении графической зависимости

Наполнитель /кварцевый/	4	251,4	249,6	1,8										
Эталон	4	251,0	249,6	1,4	0,4									
2% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	I	167,7	86,4	81,3		I	105,2	68,0	37,2					
	I	167,7	87,0	80,7	81,0	I	105,0	67,4	37,6	37,4				
Смесь Н-2	I	111,5	74,2	37,3		I	86,4	61,6	24,8					
2% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	I	110,9	74,2	36,7	37,0	I	86,8	61,4	25,4	25,1				
Смесь Н-7	I	192,8	91,8	101,0		I	111,8	69,6	42,2					
2% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	I	192,0	91,8	100,2	100,6	I	111,7	69,9	41,8	42,0				
Эталон	I	167,0	87,6	79,4		I	104,4	68,2	36,2					
2% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	I	167,6	87,4	80,2	79,8	I	104,5	67,6	36,0	36,6				
$C_{пр} \Delta_{эт+л} = \frac{81,0 + 79,8}{2} = 80,4 \quad \text{Для смесей Н-2}$ $S_{пр} = \frac{\Delta_{пр+л} - \Delta_{пр}}{\Delta_{эт+л} - \Delta_{эт}} = \frac{37,0 - 25,1}{80,4 - 37,0} = \frac{11,9}{43,6} = 0,278; \quad l_{пр} = \frac{\Delta_{пр} - \Delta_0}{\Delta_{эт} - \Delta_0} = \frac{25,1 - 0,4}{37,0 - 0,4} = \frac{24,7}{36,6} = 0,677$ $C_{пр} \Delta_{эт} = \frac{37,4 + 36,6}{2} = 37,0 \quad \text{Н-7}$ $S_{пр} = \frac{100,6 - 42,0}{80,4 - 37,0} = \frac{58,6}{43,6} = 1,34; \quad l_{пр} = \frac{42,0 - 0,4}{37,0 - 0,4} = \frac{41,6}{36,6} = 1,14$ $C_{пр} \Delta_0 = 0,4 - \text{разбавлено фильтров}$														

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----

Пример вычисления результатов анализа.

Пробн 42	I	94,4 94,4	72,2 72,0	22,2 22,4	22,3	4	240,6 240,9	234,3 234,4	6,3 6,5	1,6
----------	---	--------------	--------------	--------------	------	---	----------------	----------------	------------	-----

$$S_{\text{пр}} = \frac{\Delta_{\text{пр}} + n - \Delta_{\text{эт}}}{\Delta_{\text{эт}} + n - \Delta_{\text{эт}}} = \frac{22,3 - 1,6}{37,0 - 0,4} = \frac{20,7}{48,6} = 0,475$$

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.

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

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



## Литература

1. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. Гостехиздат, 1957.
2. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. Из-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  $\beta$ - $\gamma$  -методом. Атомиздат, 1960.
7. Техническое описание и инструкция по эксплуатации рентгенорадиометрического анализатора Мминерал-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-68г. Подп. к печати 19/ХП-68 г.  
Л53638 Заказ 82 Тираж 400 экз.

---

Опытно-экспериментальное предприятие ВИМСа

**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 допусков; 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 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	