

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



Научный совет по аналитическим
методам

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Инструкция № 71-ЯФ

ТАНТАЛ

М О С К В А
1 9 6 8

Выписка из приказа ГГК 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 № 71-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА В КАРБОНАТИВНЫХ
РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
МОСКВА, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229
от 18 мая 1964 г. инструкция № 71-ЯФ рассмотрена и рекомен-
дovана Научным Советом по аналитическим методам к примене-
нию для анализа рядовых проб – Ш категория.

/ Протокол № 8 от 13 июня 1966 г./

Председатель НСАи

В.Г. Сочеванов

Председатель секции
ядерно-физических методов

А.Л. Якубович

Ученый секретарь

Р.С. Фридман

Инструкция № 71-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 8 от 13 июня 1966 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 декабря 1967г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА В КАРБОНАТИТОВЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ^{х)}

Сущность метода

Флуоресцентный рентгенорадиометрический метод анализа ^{хх)} основан на возбуждении характеристического рентгеновского излучения элементов радиоактивным источником и на последующем измерении этого излучения спектрометром ^{5,7,8,9}.

Методика разработана Г.В. Остроумовым, Д.В. Токаревой, А.А. Архиповым и Е.С. Кудряшовым в 1966 г. для ускоренного определения тантала на установках "Минерал-2" и "Минерал - 3" ^{6,7}, в которых возбуждение осуществляется с помощью изотопа Ta^{170} . Анализ ведут по K_{α} - линиям тантала, при этом интенсивность анализируемого излучения от исследуемой пробы сравнивают с интенсивностью излучения от образца с известным содержанием определяемого элемента (эталонный образец).

K_{α} - линии излучения тантала отделяют от линий излучения других элементов, присутствующих в пробе, с помощью дифференциальных фильтров (фильтры Росса) из гольмия и тулия.

Излучение источника предварительно фильтруют через свинец (поверхностная плотность ~ 1 г/см²). Этим подавляется излучение

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

хх) Физические основы этого метода изложены в "Методических указаниях по проведению флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа" (Методические указания НСАМ № 3, 1967г.).

Tu^{170} с энергией 53 кэв, которое не возбуждает К-линий тантала. Такой прием улучшает отношение полезного сигнала к фону и этим повышает чувствительность и воспроизводимость количественного определения.

Исследуемый материал формируют в виде плоскопараллельного диска ("таблетки") с постоянной поверхностной плотностью $\rho \approx 0,56$ г/см².

Абсорбционные свойства элементов, входящих в состав исследуемого материала, влияют на удельную интенсивность излучения тантала (интенсивность λ в Ta_2O_5). Чтобы уменьшить влияние состава, применяют "способ гипотетических эталонов" ³ или иначе "способ подложки". Этот способ заключается в измерении интенсивности анализаируемого излучения от эталонного образца ($J_{эт.}$) и от исследуемой пробы ($J_{пр.}$), а также от подложки, содержащей тантал, при экранировании ее поочередно эталонным образцом и пробой ($J_{п.эт.}$, $J_{п.пр.}$).

Содержание определяемого элемента в исследуемой пробе рассчитывают по формуле:

$$C_{пр.} = \frac{J_{пр.}}{\frac{J_{эт.} \cdot i}{C_{эт.}}} \quad , \quad (1)$$

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

$$S_{пр.} = \frac{J_{п.пр.}}{J_{п.эт.}} \quad (2)$$

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

Флуоресцентному рентгенорадиометрическому определению тантала с гольмийевым и тулиевым фильтрами мешают вольфрам, гафний, эрбий и тулий,

так как в полосу пропускания этих фильтров попадают K_{Ta_2} -линия вольфрама, K_{Ta_1} - линия гафния и K_{Er} - линии эрбия и тулия.

В присутствии этих элементов результаты определения тантала завышаются: 1% вольфрама эквивалентен 0,6% Ta_2O_5 , 1% гафния - 0,45% Ta_2O_5 ,

1% эрбия - 0,1% Ta_2O_5 и 1% тулия - 0,1% Ta_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).

Настоящая методика не предусматривает предварительного определения содержания мешающих элементов. Поэтому ее можно применять, если в исследуемом материале вольфрам и гафний содержатся в количествах не более одной пятидесятий каждого от содержания тантала (начиная от 0,001% вольфрама и гафния); эрбий и тулий - не более одной десятой от содержания тантала (начиная от 0,01% эрбия и тулия)^х.

Методика рекомендуется для определения тантала в карбонатитовых рудах и продуктах их обогащения при содержании 0,01% Ta_2O_5 и выше.

Практически методика опробована до содержания 3-5% Ta_2O_5 .

Таблица I

Допустимые расхождения⁴

Содержание тантала, % Ta_2O_5	Допустимые расхождения, отн. %
I	- 10
0,05	- 1,0
0,02	- 0,05
0,005	- 0,02
	10 - 5
	15 - 10
	25 - 15
	50 - 25

В присутствии значительных количеств (11 %) элементов с близкими к танталу атомными номерами несколько ухудшается пороговая чувствитель-

х) Ограничения по мешающим элементам даны из расчета допустимого завышения результатов определения тантала не более, чем на 1% отн. за счет каждого мешающего элемента; в зависимости от характера исследуемого материала и требований к точности определений ограничения по мешающим элементам могут быть изменены.

нность и точность анализа за счет увеличения общей интенсивности характеристического и рассеянного первичного излучения в области энергий, близких к энергии K_{α} - линий tantalа.

Ограничения методики по вольфраму можно избежать, используя другую пару фильтров, а именно из гольмия и эрбия (вместо гольмия и туния); ограничения по гафнию и эрбию - используя пару фильтров из эрбия и туния. Однако в обоих случаях чувствительность анализа ухудшается приблизительно в два раза.

Реактивы и материалы

1. Кальций углекислый, х.ч.
2. Ртуть однохлористая (каломель), х.ч.
3. Стронций углекислый или окись стронция, х.ч.
4. Окись алюминия, х.ч.
5. Окись гольмия, I сорт, 3г .
6. Окись железа ,х.ч.
7. Окись туния, I сорт, 3 г.
8. Пятиокись tantalа, х.ч. , 9-10 г.
9. Полистирол в виде пудры или суспензионный марки "Б" (Кусковский химический завод Московской обл. п/я Г-4451) или марки "ПС-С" (Горловский азотно-туковый завод).
10. Парafin для лабораторных целей , очищ.
- II. Стандартные или контрольные образцы с надежно установленным содержанием tantalа (порядка 0,1% Ta_2O_5), в которых отсутствуют гафний, вольфрам, эрбий и туний и не содержатся в значительных количествах (1%) элементы, близкие по атомному номеру к tantalу.
12. "Пустые" пробы - известняк и кварцевый песок, не содержащие tantalа, гафния, вольфрама, эрбия и туния (по данным спектрального анализа), а также больших количеств элементов с атомными номерами 50-83.

13. Искусственные стандартные смеси для определения зависимости $i_{np} = f(S_{np})$ с содержанием тантала $\sim 1\%$ и $\sim 10\% \text{Ta}_2\text{O}_5$, изготовленные на основе различных наполнителей (см. табл. 2).

Таблица 2

Стандартные искусственные смеси

№ серии	Содержа- ние Ta_2O_5	Состав наполнителя
T- 1	{ 1% 10%	} Al_2O_3
T- 2	{ 1% 10%	} CaCO_3
T- 3	{ 1% 10%	} 1 вес.ч. Fe_2O_3 + 1 вес.ч. CaCO_3
T- 4	{ 1% 10%	} Fe_2O_3
T- 5	{ 1% 10%	} 5 вес. ч. Fe_2O_3 + 1 вес. ч. SzO
T- 6	{ 1% 10%	} 3 вес. ч. Fe_2O_3 + 1 вес. ч. SzO

Методика приготовления стандартных смесей аналогична принятой в спектральных методах анализа. Сначала готовят наполнители указанного состава, тщательно перемешивая их компоненты. Отвешивают 9,00 г наполнителя, из этого количества приблизительно 2 г помещают в ступку, добавляют 1,000 г пятиокиси тантала, смачивают спиртом, тщательно истирают и перемешивают. Добавляют остальной наполнитель и снова перемешивают, дважды смачивая спиртом. Полученная смесь после полного испарения спирта содержит около 10% Ta_2O_5 . Точное содержание рассчитывают, исходя из количества примесей во взятой пятиокиси тантала.

Навеску 1,000 г полученной смеси смешивают таким же способом с 9,00 г того же наполнителя. Получают вторую смесь, содержащую в 10 раз меньше пятиокиси тантала, чем первая.

Таким образом приготавлиают стандартные смеси на каждом наполнителе с содержанием $\sim 1\%$ и $\sim 10\%$ Ta_2O_5 .

Из каждой смеси готовят прессованием 2-3 таблетки и надписывают на них карандашом номер смеси и содержание пятиокиси тантала.

Смеси, изготовленные на чистом известняке, как обладающие средними абсорбционными свойствами, используют в качестве эталонов: первую ($\sim 1\%$ Ta_2O_5) - для определения содержаний $< 3\%$ Ta_2O_5 , вторую ($\sim 10\%$ Ta_2O_5) - для определения содержаний $> 3\%$ Ta_2O_5 .

Правильность состава эталонов (то есть, соответствие фактического содержания пятиокиси тантала расчетному) проверяют сопоставлением результатов рентгенорадиометрического анализа стандартных или контрольных образцов с паспортным содержанием в них пятиокиси тантала.

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

14. Подложки - 2 шт. - плоскопараллельные диски-таблетки из смеси пятиокиси тантала и полистирола. Готовят прессованием смесей 200-250 мг Ta_2O_5 и 500 мг полистирола (первая) и 700-900 мг Ta_2O_5 и 500 мг полистирола (вторая). Первую подложку используют при определении содержаний $< 3\%$ Ta_2O_5 , вторую - при определении содержаний $> 3\%$ Ta_2O_5 . Для выбора подложки не обязательно знать точное содержание тантала. Каждую подложку закрепляют в отдельную оправу из плексигласа (рис. 3, 4).

15. Дифференциальные фильтры. Приготавлиают из окисей гольмия и туния способом, рекомендованным в инструкции к прибору Минерал-2^б. Поверхностная плотность гольмия в фильтре должна быть 0,242 г/см², туния - 0,224 г/см².

Аппаратура и оборудование

А. Выпускаемые промышленностью

I. Приборы "Минерал - 2" (РАП-8)^{х)} или "Минерал-3"^б в комплектации, выпускаемой заводом.

^{х)} Для фильтрования излучения источника Ta^{170} в штатив прибора должны быть внесены конструктивные изменения и дополнения, указанные на рис. 5 и 6 и в приложении к инструкции.

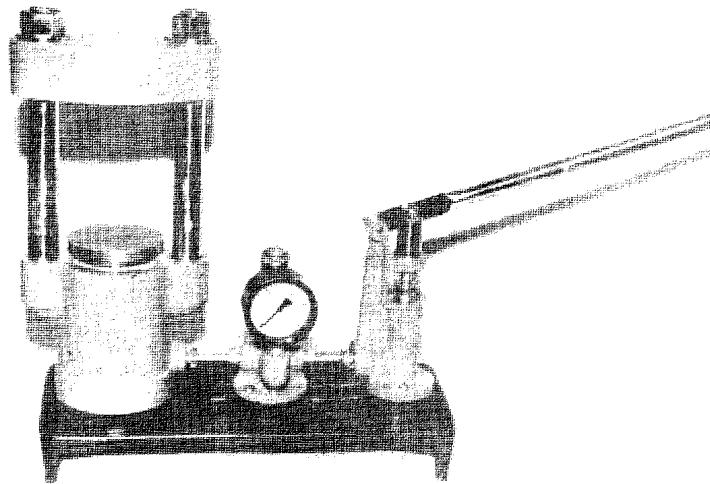


Рис. 1. Гидравлический пресс (общий вид)

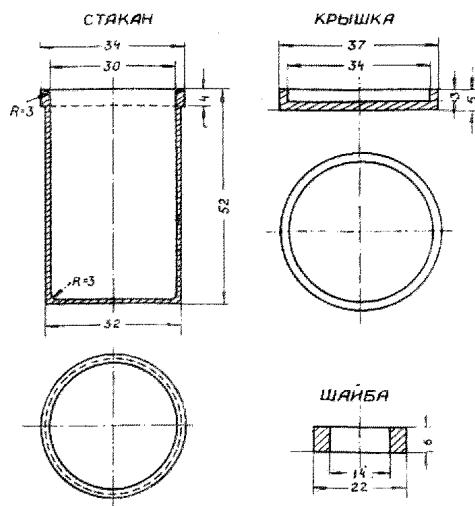


Рис. 2. Стакан для смешивания исследуемого материала с полистиролом.
Стакан с крышкой выполнены из нержавеющей стали, шайба-из латуни.

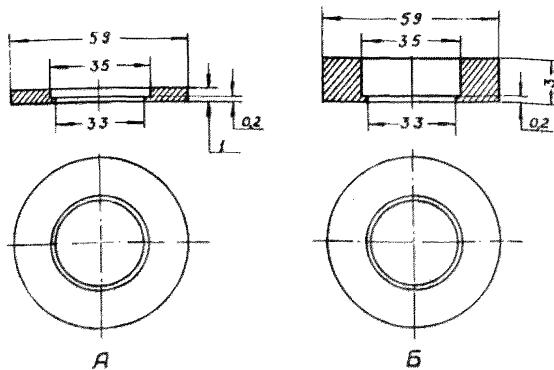


Рис. 3. Оправы из плексигласа. А - для подложки, Б - для пробы (масштаб по вертикали увеличен в 5 раз).

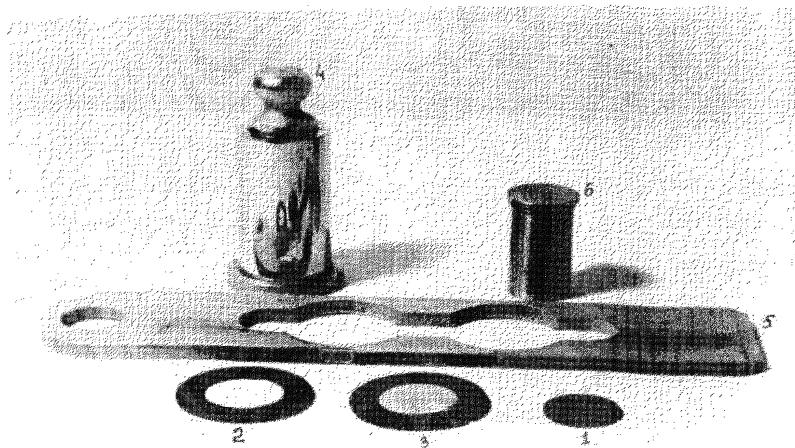


Рис. 4. Принадлежности для определения tantalа.

1 - проба, 2 - оправа для подложки, 3 - оправа для пробы,
4 - прессформа, 5 - кассета для проб, 6 - стакан для смешивания исследуемого материала с полистиролом.

2. Радиоактивный изотоп Tu^{170} в виде ампулированного источника активностью 0,3-0,5 г экв. радия.

3. Весы аналитические.

4. Пресс гидравлический на ~ 4 тонны (рис. I). Рекомендуется школьный пресс, выпускаемый заводом "Физприбор № 2".

Б. Специально изготавляемое

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. 3А) - 3 шт.

3. Оправа для пробы (рис. 3Б) - 3 шт.

Ход анализа

I. Подготовка 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 ($\pi = 0,555 \text{ г/см}^2$).

В качестве связующего вещества используют полистирол, который добавляют к измельченному до 200 меш исследуемому материалу в постоянной весовой пропорции: на 4 части пробы 1 часть полистирола.

Навески 4,00 г пробы и 1,00 г полистирола всыпают в стакан (рис. 2, 4), опускают в него шайбу, стакан закрывают крышкой и энергично встряхивают в течение ~ 1 мин, чтобы полистирол равномерно распределился в пробе. Полученную смесь (5 г) всыпают в прессформу ^{х)} (рис. 4), разравнивают поворотом поршия прессформы с легким нажимом на его головку и прессуют

х) В комплекте к прибору "Минерал-2" прессформа именуется "приспособление для изготовления фильтров".

в течение ~ 1 мин. под давлением ~ 150 кг/см² (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 со спрессованным материалом 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 ~ 20 мин. (до полного остывания прессформы).

П. Подготовка прибора к работе

Прибор настраивают на K_{α} - линии тантала по прилагаемой к нему инструкции⁶. Для обеспечения максимальной чувствительности следует установить такую ширину окна дискриминатора и такой коэффициент усиления, чтобы отношение корня квадратного из величины фона к полезному сигналу было наименьшим. Затем оценивают максимально возможную счетную загрузку прибора. Для этого при различных положениях источника, начиная с более удаленного, измеряют интенсивность аналитических линий тантала от двух проб, содержащих $\sim 1\%$ и $\sim 3\%$ Ta_2O_5 ($\mathcal{I}_{\text{пр.1}}$, $\mathcal{I}_{\text{пр.3}}$) и для каждого положения источника вычисляют отношение $\mathcal{I}_{\text{пр.3}} / \mathcal{I}_{\text{пр.1}}$. Максимальную скорость счета с тулиевым фильтром, при которой отношение $\frac{\mathcal{I}_{\text{пр.3}}}{\mathcal{I}_{\text{пр.1}}}$ 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 гольмийевому и ртутному излучателям юстируют фильтры как указано в инструкции к прибору.

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

При отсутствии ртутных излучателей юстировать фильтры по энергиям, γ -восходящим энергиям К-края поглощения туния, можно по рассеянному γ -излучению Tu^{170} , используя в качестве рассеивателя таблетку "пустого"

известняка (максимум рассеянного на известняке излучения соответствует энергии ~ 72 кэв). Фильтры считаются отбалансированными, если величина их разбаланса не более 0,5%. Разбаланс фильтров проверяют измерением трех "пустых" проб, приготовленных также в виде таблеток из Fe_2O_3 , CaCO_3 и Al_2O_3 .

Ш. Определение содержания tantala

В одно из гнезд кассеты для проб (рис.4) устанавливают подложку, закрепленную в оправе, в другое — пустую оправу. Толщина последней равна толщине оправы, в которой помещена подложка.

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

Кассету вводят в соответствующую прорезь штатива, устанавливают так, чтобы проба попала под поток возбуждающего излучения, и измеряют скорость счета от пробы с тунисевым ($N'_{\text{пр.}}$) и гольмиеевым ($N''_{\text{пр.}}$) фильтрами, делая по два замера 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 тунисевым ($N'_{\text{п+пр.}}$) и гольмиеевым ($N''_{\text{п+пр.}}$) фильтрами, делая также по два замера 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

x) Пустую пробу измеряют только без подложки.

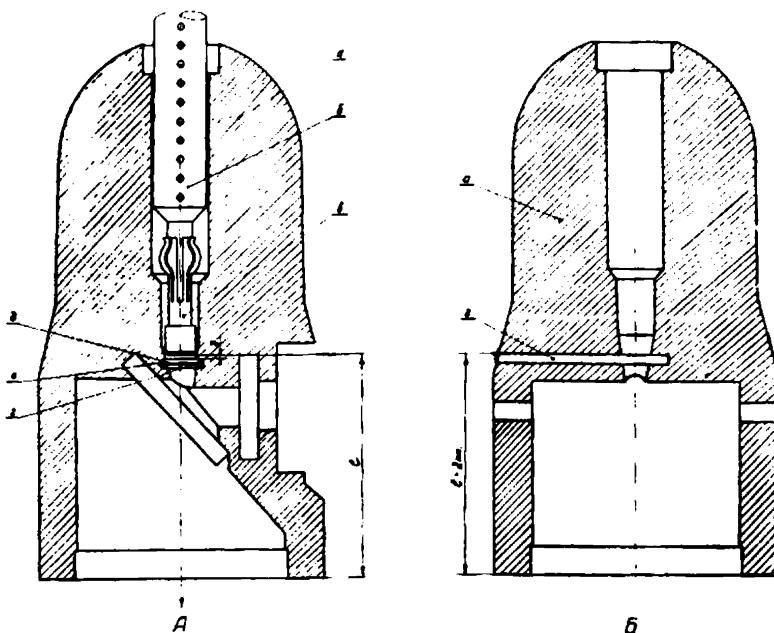


Рис.5. Схематический разрез свинцовой камеры штатива после внесения конструктивных изменений.

А - сечение в плоскости, проходящей через оси вертикального (для источника) и горизонтального (для датчика) каналов.
Б - сечение в плоскости, проходящей через ось вертикального канала и перпендикулярной оси горизонтального канала.
а - свинцовая камера, вынутая из силуминового корпуса и отделенная от дна; б - держатель источника; в - цанга; г - дополнительная прорезь в свинцовой камере; д - дополнительный экран; е - дополнительная кассета; 1 - расстояние от основания камеры до дна цанги при крайнем опущенном положении держателя источника с цангой-размер для разметки положения прорези.
Примечание: на рис. 5Б цанга, держатель изотопа и кассета вынуты.

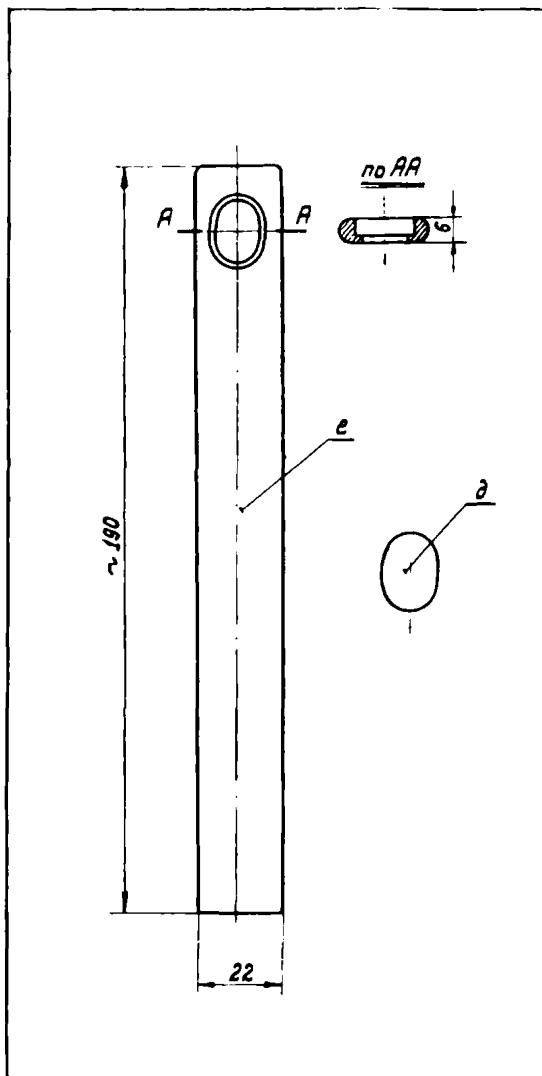


Рис.6. Дополнительная кассета (е) и дополнительный экран (д).
Выполнено: е - из дюраля, д - из свинца.

дня эталонную и пустую пробу измеряют 2- 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 п. собы с подложкой составляет 1 мин, пробы без подложки - 4 мин. при содержании $<0,1\%$ Ta_2O_5 , 2 мин. при содержании $0,1-1\%$ Ta_2O_5 и 1 мин. при содержании $>1\%$ Ta_2O_5 .

Форма записи результатов измерений приведена в таблице 3.

Указания по технике безопасности даны в инструкции по эксплуатации прибора ⁶.

IV. Вычисление результатов

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

1. Среднее значение разности скоростей счета Δ с п. с. и другим фильтрами, полученных при измерениях без подложки:

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

и при измерениях с подложкой:

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

2. Интенсивность характеристического излучения пробы $\mathfrak{I}_{\text{п.пр.}}$:

$$\mathfrak{I}_{\text{пр.}} = \Delta_{\text{пр.}} - \Delta_0 \quad ,$$

где Δ_0 - разбаланс фильтров, определяемый по измерениям (без п. с. ложки) пустой пробы (известняка):

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

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

$$\mathfrak{I}_{\text{п.пр.}} = \Delta_{\text{п.пр.}} - \Delta_{\text{пр.}}$$

4. Величину $S_{\text{пр.}}$ для каждой пробы:

$$S_{\text{пр.}} = \frac{\mathfrak{I}_{\text{п.пр.}}}{\mathfrak{I}_{\text{п.эт.}}}$$

По графику $i_{\text{пр.}} = f(S_{\text{пр.}})$ (рис. 7) находят соответствующее найденному $S_{\text{пр.}}$ значение коэффициента $i_{\text{пр.}}$.

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

Таблица 3

№ проб	Измерения проб с подложкой ("пр+п")						Измерения проб без подложки ("пр")						Скорость счета от подложки при экранирова- нии ее пробой	$S_{np} =$ $\frac{\Delta_{np}}{\Delta_{p\text{ эт}}}$	$i_{np} = f(S_{np})$	$C_{np} =$ $\frac{C_{\text{эт}}(\Delta_{np} - \Delta_0)}{(\Delta_{\text{эт}} - \Delta_0)i_{np}}$
	Дли- тель- ность изме- рения (от- счета) t мин.	Счет с фильт- рами 10^3 имп.	Дли- тель- ность изме- рения (от- счета) t мин.	$\Delta_{np} =$ $\frac{(N' - N'')}{t} / \text{cp}$	Счет с фильт- рами 10^3 имп.	Дли- тель- ность изме- рения (от- счета) t мин.	$\Delta_{np} =$ $\frac{(N' - N'')}{t} / \text{cp}$	$\Delta_{p\text{ эт}} =$ $\Delta_{np+п} - \Delta_{np}$								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	11	12	13	14	15	

Пример расчетов при установлении графической зависимости $i_{np} = f(S_{np})$

"Пустой" из- вестник							4	492,8	492,6	0,2					
							4	493,3	492,5	0,8					
							4	493,6	493,0	0,6					
							4	493,0	492,7	0,3					
											ср. 0,4	0,1			
Эталон 0,7% Ta_2O_5 в известнике	2	507,8	325,4	I82,4		2	325,1	260,2	64,90						
	2	508,8	328,0	I80,8		2	322,8	258,9	63,90						
				ср. I81,6	90,80					ср. 64,40	32,20				
Смесь T-6 0,7% Ta_2O_5	2	395,4	269,4	I26,0		2	278,1	224,5	53,60						
	2	396,0	270,0	I26,0		2	278,2	226,0	52,20						
				ср. I26,0	63,00					ср. 52,90	26,45				
Смесь T-4 0,7% Ta_2O_5	2	468,0	304,8	I63,2		2	312,00	250,2	61,80						
	2	470,2	307,4	I62,8		2	309,10	249,1	60,00						
				ср. I63,0	81,50					ср. 60,90	30,45				
Смесь T-5 0,7% Ta_2O_5	2	420,0	281,4	I38,6		2	287,9	231,9	56,00						
	2	424,6	282,8	I41,8		2	289,8	232,2	57,10						
				ср. I40,2	70,10					ср. 56,55	28,27				
Смесь T-I 0,7% Ta_2O_5	2	540,2	342,0	I98,2		2	341,9	272,8	69,10						
	2	542,6	342,4	200,2		2	340,2	269,8	70,40						
				ср. I99,2	99,60					ср. 69,75	34,88				
Эталон 0,7% Ta_2O_5 в известнике	2	509,2	327,2	I82,0		2	325,4	260,8	64,6						
	2	510,3	329,1	I81,2		2	324,9	259,9	65,0						
				ср. I81,6	90,80					ср. 64,8	32,4				
"Пустой" из- вестник						4	493,3	493,0	0,3						
						4	494,1	493,5	0,6						
						4	493,6	492,8	0,8						
						4	493,8	493,4	0,4						
										ср. 0,5	0,1				

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	12	13	14	15
ср. $\Delta_{\text{п+эт}} = \frac{90,80 + 90,80}{2} = 90,80$										Для смеси Т-5 $S_{\text{пр.}} = \frac{\Delta_{\text{п+пр.}} - \Delta_{\text{пр.}}}{\Delta_{\text{п+эт}} - \Delta_{\text{эт}}} = \frac{63,00 - 26,45}{90,80 - 32,30} = \frac{36,55}{58,50} = 0,625$				
ср. $\Delta_{\text{эт.}} = \frac{32,20 + 32,40}{2} = 32,30$														
$\Delta_0 = 0,1$ - разбаланс фильтров									$i_{\text{пр.}} = \frac{\Delta_{\text{пр.}} - \Delta_0}{\Delta_{\text{эт.}} - \Delta_0} = \frac{26,45 - 0,1}{32,30 - 0,1} = \frac{26,35}{32,20} = 0,818$					

Пример вычисления результатов анализа

Эталон 0,7% Ta_2O_5 в извест- нике	I	256,5 256,4	165,10 163,90	91,40 92,50		2	327,70 327,20	262,80 263,40	64,90 63,80		59,77			
			ср. 91,95		91,95			ср. 64,35		32,18				

Проба Д-34	I	185,0 185,0	134,0 134,0	51,00 51,00		I	145,0 145,1	118,5 118,0	26,5 27,1		24,20	0,405	0,675	0,85
		ср. 51,00		51,00			ср. 26,80		26,80					

$$\Delta_{\text{п+эт}} - \Delta_{\text{эт.}} = 91,95 - 32,18 = 59,77$$

$$\Delta_{\text{п+пр.}} - \Delta_{\text{пр.}} = 51,00 - 26,80 = 24,20$$

$$S_{\text{пр.}} = \frac{\Delta_{\text{п+пр.}} - \Delta_{\text{пр.}}}{\Delta_{\text{п+эт}} - \Delta_{\text{эт.}}} = \frac{24,20}{59,77} = 0,405$$

из графика (рис. 7) $i_{\text{пр.}} = f(S_{\text{пр.}})$ находили $i_{\text{пр.}}$, соответствующее данному $S_{\text{пр.}} = 0,405$ в районе 0,675

$$C_{\text{пр.}} = \frac{C_{\text{эт.}} (\Delta_{\text{пр.}} - \Delta_0)}{(\Delta_{\text{эт.}} - \Delta_0) i_{\text{пр.}}} = \frac{0,7 \cdot (26,80 - 0,1)}{(32,18 - 0,1) \cdot 0,675} = \frac{0,7 \cdot 26,70}{32,08 \cdot 0,675} = 0,85\%$$

Примечание: Приведенные данные измерений получены с источником $T_{\text{д}}^{170} \sim 0,05 - 0,08$ г. экв. Ra.

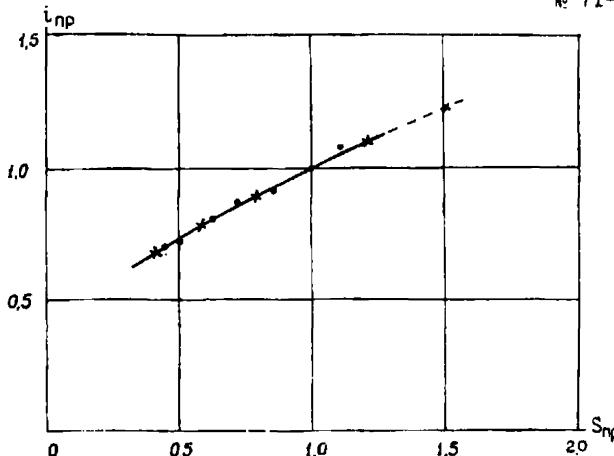


Рис. 7. График зависимости $i_{\text{пр.}} = f(S_{\text{пр.}})$
○ - экспериментальные точки, x - теоретические точки, рассчитанные по формуле (4) при $m \cdot \bar{\mu}_{\text{эт.}} = 0,36$ и $S_{\text{пр.}} = 1,5; 1,2; 0,8; 0,58; 0,41$.

Содержание tantalа рассчитывают по формуле (1). Пример расчета приведен в табл. 3.

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

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

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

$$S_{\text{пр.}} = \frac{J_{\text{пр.}}}{J_{\text{пр.эт.}}} = \frac{e^{-m \bar{\mu}_{\text{пр.}}}}{e^{-m \bar{\mu}_{\text{эт.}}}} \quad , \quad (3)$$

где: $\bar{\mu}_{\text{эт.}}, \bar{\mu}_{\text{пр.}}$ - приведенные массовые коэффициенты поглощения первичного (возбуждающего) и вторичного (аналитических линий) излучения соответственно в эталонном образце и в исследуемой пробе.

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

$$i_{\text{пр.}} = f(S_{\text{пр.}}) = \frac{\frac{i_{\text{пр.}}}{S_{\text{пр.}}}}{\frac{S_{\text{эт}}}{S_{\text{эт}}}} = \frac{m \cdot \bar{\mu}_{\text{эт}} (1 - S_{\text{пр.}}) e^{-m \bar{\mu}_{\text{эт}}}}{(m \bar{\mu}_{\text{эт}} - 2,3 \lg S_{\text{пр.}}) (1 - e^{-m \bar{\mu}_{\text{эт}}})} \quad (4)$$

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 аналитических линий от подложки, экранированной эталонным образцом ($\mathcal{I}_{\text{п.эт}}$), и от неэкранированной подложки ($\mathcal{I}_{\text{п.}}$).

$$m \cdot \bar{\mu}_{\text{эт}} = 2,3 \lg \frac{\mathcal{I}_{\text{п.}}}{\mathcal{I}_{\text{п.эт}}} \quad (5)$$

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

Значение $i_{\text{пр.}}$ в зависимости от $S_{\text{пр.}}$ вычисляют по формуле (4), задавая ряд дискретных значений величины $S_{\text{пр.}}$ в пределах от 0,3 до 1,4 ^{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 Ta_2O_5 , равной концентрации ее в эталонном образце (смесь на основе CaCO_3).

x) При анализе руд и продуктов их обогащения величина $S_{\text{пр.}}$ практически может изменяться в пределах 0,6-1,1 в зависимости от состава исследуемого материала.

Для каждой искусственной стандартной смеси рассчитывают значение величины S_{np} по формуле (2) и коэффициента i_{np} по формуле (4).

Пример такого расчета дан в таблице 3.

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

Литература

1. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. Изд-во физ. мат. литературы, 1969 г.
2. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. Гостехиздат, 1957г.
3. Быков В.П. , Сорокин И.В. Способ графического нахождения гипотетических эталонов при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе .Ж. Зав. лабор. № 4, 1966 г.
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, 1961г.
6. Техническое описание и инструкция по эксплуатации рентгенорадиометрического анализатора Минерал- 2.
7. Якубович А.Л. Ускоренный анализ минерального сырья с применением сцинтилляционной аппаратуры. Госатомиздат, 1963г.
8. 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 г.
9. Якубович А.Л., Залесский В.Ю. Ж. Зав.лабор. № 6, 1961г.

Приложение

Конструктивные изменения в штативе прибора
"Минерал-2"

Конструктивные изменения в приборе заключаются в введении в него подвижного экрана для фильтрования излучения источника Ти^{170} .

Экраном служит свинцовая пластинка толщиной 0,8-1 мм, перекрывающая устье каллиматора вертикального канала датчика, в котором находится источник Ти^{170} .

В штативе прибора со стороны, откуда вводятся кассеты с пробами и фильтрами, делают дополнительную прорезь через литой силуминовый корпус и свинцовую камеру (рис.5), через которую с помощью дополнительной кассеты (рис.6) подводят экран под устье каллиматора.

Приблизительные размеры прорези и ее положение в свинцовой камере штатива, а также размеры экрана, дополнительной кассеты и окна в ней для экрана указаны на рис. 5 и 6.

Необходимо учитывать следующее:

1. Прорезь делают в плоскости, перпендикулярной оси вертикального канала (в котором находится источник) и расположенной на 2 мм ниже дна цанги при крайнем опущенном положении держателя источника, которое фиксируется расстоянием 1 на рис. 5. Нельзя делать сквозную прорезь с выходом на противоположную сторону.

2. Дополнительную кассету из дюраля изготавливают по размерам прорези.

3. Экран и окно в кассете, в которое вставляют экран, по форме должны соответствовать сечению устья каллиматора, а по размерам должны быть шире этого сечения на 1 мм в каждую сторону. Окно в кассете размещают, вставив кассету в прорезь до упора.

4. В литом силуминовом корпусе штатива прорезь делают по месту.

Сдано в печать 2/ХП-67г. Подписано к печати 27/УЛ-68 г.
Л 79866 Заказ 84 Уч.изд.л.1,2 Тираж 320 экз.

КЛАССИФИКАЦИЯ
лабораторных методов анализа минерального сырья
по их назначению и достигаемой точности

Категория 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 повышать 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 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	