

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



Научный совет по аналитическим  
методам

Ядерно-физические методы  
Инструкция № 192-ЯФ

СЕРЕБРО

Москва  
1982

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электротрафическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
Научный совет по аналитическим методам  
при ВИМСе

Ядерно-физические методы  
Инструкция № 192-ЯФ

Согласовано.  
Зам. начальника  
Технического управления  
Мин geo СССР  
И.И.Малков

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ  
И РУДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1982

В соответствии с приказом Мингэо СССР № 496 от 29.Х.76  
инструкция № 192-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным со-  
ветом по аналитическим методам для анализа рядовых проб -  
III категория.

(Протокол № 36 от 14.1.81 г.)

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции  
ядерно-физических методов

А.Л.Якубович

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 192-ЯФ рассмотрена и рекомендована в соответствии с приказом Мингэо СССР № 496 от 29.Х.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 36 от 14.1.81) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I марта 1982 г.

## ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ<sup>\*)</sup>

### Сущность метода

Серебро определяют флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом<sup>3</sup> по интенсивности  $K_{\alpha}$ -линии характеристического излучения, возбуждаемого с помощью радиоизотопного источника  $\text{Am}-241$  активностью 100-200 мкюри.

По методике, разработанной Е.И.Зайцевым, В.М.Гнездиловым, В.Г.Лаптевым, А.А.Медведевым, А.А.Кожуховским, измеряют интенсивность вторичного излучения от порошковых проб с поверхностью плотностью 2,5 г/см<sup>2</sup> с помощью полупроводникового  $Si(Li)$  - детектора в пяти участках спектра, соответствующих характеристическому изучению серебра ( $K_{\alpha} = 22,2$  кэВ), кадмия ( $K_{\alpha} = 23,2$  кэВ), сурьмы ( $K_{\alpha} = 26,4$  кэВ), бария ( $K_{\alpha} = 32,2$  кэВ) и некогерентно рассеянного излучения источника  $\text{Am}-241$ .

Для учета частичного наложения характеристического излучения кадмия на аналитический пик серебра при недостаточном энергетическом разрешении детектора измеряют вторичное излучение в области  $K_{\alpha}$ -линии кадмия.

Результаты измерений вторичного излучения в областях  $K_{\alpha}$ -линии сурьмы и  $K_{\alpha}$ -линии бария используют для учета влияния этих элементов при их повышенном содержании на интенсив-

<sup>\*)</sup> Внесено в НСАМ лабораторией рентгенорадиометрического анализа Кайракумской геологоразведочной экспедиции Управления геологии Тадж.ССР и лабораторией ядерно-физических методов ИМРЭ.

ность излучения в области аналитического пика серебра. Это влияние становится заметным при содержании сурьмы и бария более 0,2-0,3%.

Интенсивность некогерентно рассеянного излучения измеряют для учета различий абсорбционных и рассеивающих свойств исследуемых и эталонных проб.

Влияние кадмия, сурьмы, бария учитывают с помощью номограмм:

$$1 - C(Ag) = f[\eta(Ag); \eta(Cd)]$$

$$2 - C(Ag) = f[\eta(Ag); \eta(Sb)]$$

$$3 - C(Ag) = f[\eta(Ag); \eta(Ba)] \text{ или } C(Ag) = f[\eta(Ag); C(Ba)],$$

в которых  $\eta(Ag) = \frac{N(Ag)}{N(P)}$ ;  $\eta(Cd) = \frac{N(Cd)}{N(P)}$ ;  $\eta(Sb) = \frac{N(Sb)}{N(P)}$ ;  $\eta(Ba) = \frac{N(Ba)}{N(P)}$ ,

где  $N(Ag)$ ;  $N(Cd)$ ;  $N(Sb)$ ;  $N(Ba)$ ;  $N(P)$  зарегистрированные количества импульсов в пиках аналитических линий серебра, кадмия, сурьмы, бария и некогерентно рассеянного излучения;

$C(Ag)$ ;  $C(Ba)$  – содержание серебра и бария в пробе. Номограммы строят по результатам измерения интенсивности излучения двухэлементных искусственных смесей с различными содержаниями серебра и каждого из мешающих элементов. Диапазон содержаний элементов в смесях выбирают, исходя из особенностей состава руд и пород изучаемого месторождения.

Если в исследуемых пробах содержатся барий и сурьма в мешающих количествах, то предварительно находят по соответствующим градуировочным графикам содержание бария и сурьмы и затем определяют содержание серебра по номограмме  $C(Ag) = f[\eta(Ag); C(Ba)]$ , где  $C(Ba)$  – суммарное содержание бария и сурьмы в пробе.

Определению серебра мешают также рутений и родий,  $K_F$  – излучение которых попадает в область аналитического пика серебра: 1% рутения эквивалентен приблизительно 0,1% Ag, 1% родия – приблизительно 0,15% Ag.

Методика рекомендуется для определения серебра при его содержании от 0,001% до 0,1% в породах и рудах, в которых содержится не более 10% (в сумме) цинка, свинца, меди и железа, не более 15% бария и не более 2% сурьмы. Соотношение содержаний кадмия и серебра должно составлять не более 10:1.

В табл. I приведены допустимые расхождения между основными и повторными определениями серебра ( $\Delta_{\text{доп}}$ ), расхождения, полученные авторами инструкции ( $\Delta_{\text{эксп}}$ ), и запас точности ( $z = \frac{\Delta_{\text{доп}}}{\Delta_{\text{эксп}}}$ ).

Таблица I

Допустимые расхождения ( $\Delta_{\text{доп}}$ ), фактические  
расхождения ( $\Delta_{\text{эксп}}$ ) и запас точности ( $z$ )

Содержание серебра, $\Delta_{\text{доп}}$ , отн. %	$\Delta_{\text{эксп}}$ , отн. %	$z$
0,05 - 0,099	7	2,1
0,02 - 0,049	14	2,2
0,01 - 0,019	20	2,2
0,005 - 0,0099	25	2,4
0,002 - 0,0049	34	2,2
0,001 - 0,0019.	42	1,5

#### Реактивы и материалы

1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$ , х.ч.
2. Окись бария  $\text{BaO}$ , х.ч.
3. Окись кадмия  $\text{CdO}$ , х.ч.
4. Окись сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , х.ч.
5. Кварцевый песок  $\text{SiO}_2$ , х.ч.

Все реактивы используются для приготовления искусственных смесей.

#### Аппаратура и оборудование

##### A. Выпускаемое промышленностью

1. Блок детектирования с полупроводниковым  $\text{Si(Li)}$  - детектором типа БДРК.
2. Комплект спектрометрической аппаратуры типа УИ-35-01 или "Лангур".
3. Многоканальный амплитудный анализатор типа АИ-256, АИ-1024 или LP-4840 "Нокия".

4. Один или два радиоизотопных источника Am-241 активностью до  $8 \cdot 10^9$  Бк.
5. Электронновычислительная машина "Искра-122".

### Б. Специально изготавляемое

1. Блок возбуждения (рис. I). Служит для размещения источников радиоактивного излучения и кювет с исследуемой пробой.

2. Кюветы для порошковых проб. Кюветы состоят из двух плексигласовых (эбонитовых) колец, вставляющихся одно в другое. Между кольцами натягивается лавсановая пленка, образующая дно кюветы.

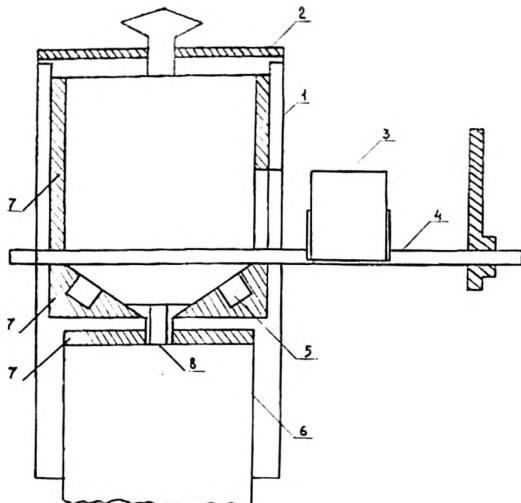


Рис. I.  
Блок возбуждения.  
1, 2, 7 - радиационная защита;  
3 - кювета с пробой;  
4 - салазки для подачи пробы;  
5 - источники возбуждающего излучения;  
6 - блок детектирования;  
8 - входное окно детектора.

### Ход анализа

#### I. Подготовка искусственных смесей

Искусственные смеси готовят, смешивая в разных пропорциях серебро, мешающий элемент и наполнитель ( $SiO_2$ ). Диапазон содержаний элементов в комплекте смесей должен перекрывать возможные вариации содержания этих элементов в исследуемых пробах (табл. 2).

Таблица 2

Содержание серебра и бария в искусственных смесях

Содержание бария, %	Содержание серебра, г/т			
0	0	50	200	500
2	0	50	200	500
5	0	50	200	500
10	0	50	200	500

## 2. Подготовка аппаратуры

Аппаратуру подготавливают к работе согласно инструкциям по эксплуатации. Используя моноэлементные эталонные пробы или смеси, устанавливают такое усиление, при котором аналитические области спектра располагаются в пределах энергетической шкалы спектрометра и на I кэв шкалы приходится не менее 6-7 каналов анализатора.

## 3. Построение nomogramm

Для построения nomogramm измеряют вторичный спектр каждой пробы из серии двухэлементных смесей. Определяют общее число импульсов в каждом аналитическом пике, суммируя число их в каналах соответствующей энергетической области. Такими областями являются: для серебра 21,7-22,7 кэв, для кадмия 22,7-23,7 кэв, для сурьмы 25,9-26,9 кэв, для бария 31,2-33,2 кэв, для некогерентно рассеянного излучения 49-51 кэв.

По результатам измерений рассчитывают для каждой пробы пару аналитических параметров  $\eta$ : например, для смесей с серебром и барием - параметры  $\eta_{(Ag)} = \frac{N(Ag)}{N(P)}$ ;  $\eta_{(Ba)} = \frac{N(Ba)}{N(P)}$

По полученным данным строят серию кривых  $C(Ag) = f[\eta_{(Ag)}]$  при  $\eta_{(Ba)} = \text{const.}$

На рис. 2-4 приведены nomogramm  $C(Ag) = f[\eta_{(Ag)}; \eta_{(Cd)}]$  и  $C(Ag) = f[\eta_{(Ag)}; \eta_{(Ba)}]$ .

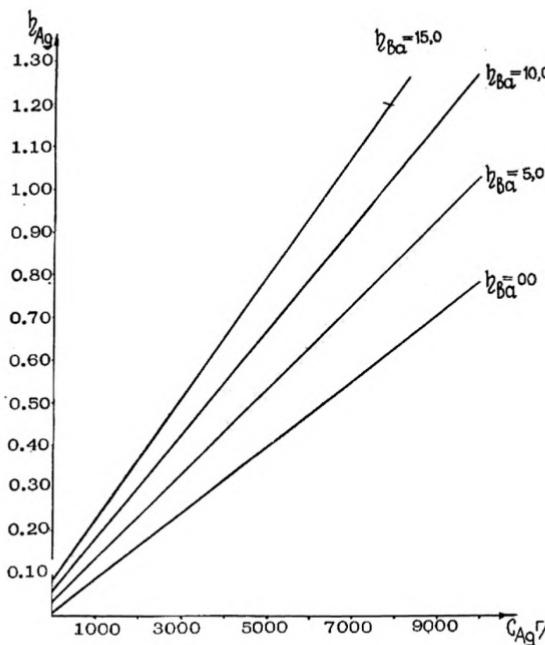


Рис.2.  
Номограмма  
для учета  
влияния  
бария  
 $C(Ag) \leq 10000$  г/т.

#### 4. Подготовка проб

Пробу, истертую до 0,074 мм (200 меш), насыпают в кювету с предварительно очищенной поверхностью стенок и дна. Постоянным усилием разравнивают чистой стеклянной пластинкой поверхность порошка и уплотняют его. Для заполнения кюветы нужно приблизительно 30 г порошка.

#### 5. Определение содержания серебра

С заданной экспозицией (4-5 мин) измеряют спектр вторичного излучения исследуемой пробы. Находят интенсивность вторичного излучения в пяти аналитических областях спектра, суммируя отсчеты в соответствующих каналах.

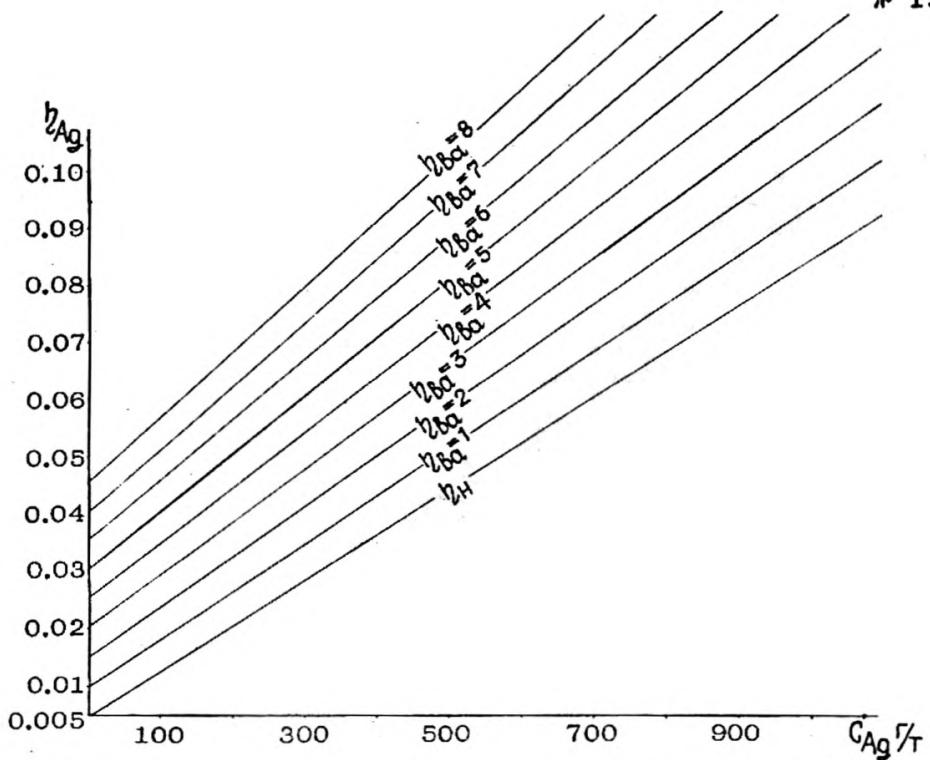


Рис. 3. Номограмма для учета влияния бария  $C(Ag) \leq 1000 \text{ г/т}$ .

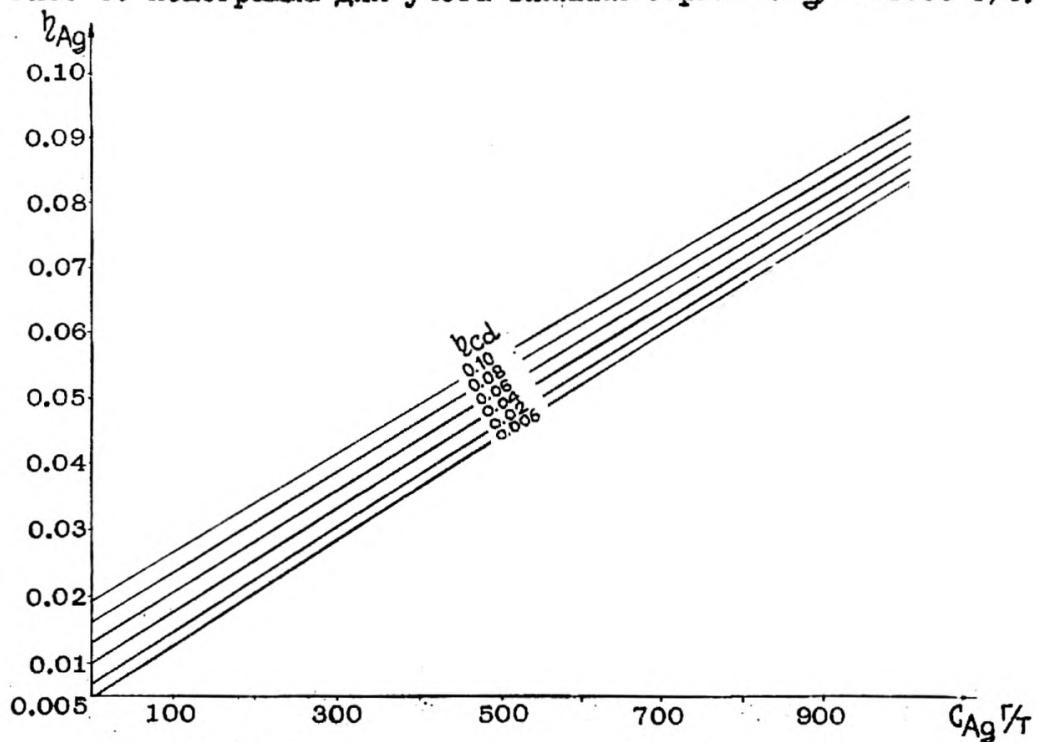


Рис. 4. Номограмма для учета влияния кадмия.

Рассчитывают аналитические параметры  $\eta(\text{Ag})$ ,  $\eta(\text{Cd})$ ,  $\eta(\text{Sb})$ ,  $\eta(\text{Ba})$  и записывают их в журнал (табл. 3).

Таблица 3  
Форма записи результатов в журнале

Номер пробы	$\eta(\text{Ag})$	$\eta(\text{Cd})$	$\eta(\text{Sb})$	$\eta(\text{Ba})$	$\eta(\text{Ag})_{\text{испр.}}$	$C(\text{Ag})$
105778	0,0093	0,0180	0,0110	0,0604	0,0076	33

По номограмме  $C(\text{Ag}) = f[\eta(\text{Ag}); \eta(\text{Cd})]$  находят значение  $\eta(\text{Ag})_{\text{испр.}}$  с поправкой на влияние кадмия. Для этого находят точку пересечения горизонтальной линии, соответствующей измеренному значению  $\eta(\text{Ag})$ , с линией номограммы, соответствующей измеренной величине  $\eta(\text{Cd})$ . Из найденной точки опускают перпендикуляр до пересечения с нулевой ( $\eta(\text{Cd}) = 0,006$ ) линией номограммы. Горизонтальная линия, проведенная из этой точки, указывает на вертикальной шкале исправленное значение  $\eta(\text{Ag})_{\text{испр.}}$ , которое и записывают в таблицу журнала.

При содержании сурьмы  $C(\text{Sb}) < 0,2-0,3\%$  серебро определяют по номограмме  $C(\text{Ag}) = f[\eta(\text{Ag})_{\text{испр.}}; \eta(\text{Ba})]$ . Находят точку пересечения горизонтальной линии, соответствующей значению  $\eta(\text{Ag})_{\text{испр.}}$ , с линией номограммы, соответствующей величине  $\eta(\text{Ba})$ ; перпендикуляр, опущенный из точки пересечения, указывает на горизонтальной шкале номограммы искомое содержание серебра.

При большом содержании сурьмы и низком ( $< 0,3\%$ ) содержании бария содержание серебра находят по номограмме  $C(\text{Ag}) = f[\eta(\text{Ag})_{\text{испр.}}; \eta(\text{Sb})]$ .

При большом содержании и сурьмы и бария предварительно по градуировочным графикам  $C(\text{Ba}) = f\left[\frac{N(\text{Ba})}{N(\text{P})}\right]$  и  $C_{\text{Sb}} = f\left[\frac{N(\text{Sb})}{N(\text{P})}\right]$  определяют содержание бария и сурьмы и затем по номограмме  $C(\text{Ag}) = f[\eta(\text{Ag})_{\text{испр.}}; C(\text{Ba})]$  находят содержание серебра.

#### Техника безопасности

При выполнении анализа необходимо руководствоваться основными правилами работы с радиоактивными веществами и дру-

гими источниками ионизирующего излучения<sup>2</sup>, а также инструкцией по эксплуатации блока детектирования БДРК и анализирующей аппаратуры.

### Литература

1. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., ВИМС, 1975.
2. Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП-72. Атомиздат, М., 1973.
3. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, М., 1973.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х } № 53-Х }	№ 103-Х
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-ЯФ	№ 116-ЯФ
№ 13-Х	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-ЯФ	№ 158-ЯФ
№ 69-Х	№ 163-Х
№ 78-Х	№ 174-Х
№ 102-С	№ 177-С

**Инструкция № 192-ЯФ**

Заказ № 29. Л-85744. Подписано к печати 11/Ш-82г.  
Объем 0,6 уч.-изд.л. Тираж 500

Ротапринт ОЭП ВИМСа

ИЗСЕКНО  
Научным советом по  
аналитическим методам  
1. XII. 1974 г.

"УГЛЕРИДАУ"  
Начальник управления научно-исследовательских организаций  
Министерства СССР, член коллегии  
25 декабря 1974 г. Н.Н. ЛАВРОВ

Х Л А С С И Ф И К А Ц И Я  
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутримаршрутного контроля <sup>1)</sup> (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимые среднеквадратичные отклонения  Сумма компонентов, если определяем все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,5 \pm 1,50\%$  Сумма компонентов, если определяем все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 0,80\%$  Среднеквадратичные отклонения результатов определения глины (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	I
III			0,33
IV		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения  Сумма компонентов, если определяем все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,5 \pm 0,80\%$  Сумма компонентов, если определяем все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 0,80\%$	I
V	Анализ радиометрических проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
VI	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определений могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (но особой договоренности с заказчиком)	I-2
VII	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определений должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
VIII	Анализ радиометрических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определений не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
IX	Напухающий-стеклянный анализ	Воспроизводимость определяемых 4-10 центр (интервалов) на один нормальный содержания с доверительной вероятностью 68%	
X	Характеристический анализ	Точность определения не нормируется	

<sup>1)</sup> См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., БИМС, 1975г.