МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 127-ЯФ

ОЛОВО

Москва
1975

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7.Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних 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 № 127-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА В ОЛОВЯННЫХ РУДАХ И В ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья

(ВИМС)

Москва, 1975

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР от 18 мая 1964г. инструкция № 127-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 26 от 18.XI.74г.)

Председатель НСАМ - В.Г.Сочеванов

Председатель секции ядерно-физических методов А.Л. Якубович

Ученый секретарь - Р.С. Фридман

Инструкция № 127-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 26 от 18.XI.74) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 апреля 1975г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА В ОЛОВЯННЫХ РУДАХ И В ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ[x)]

Сущность метода

В основе метода[2,6] лежит зависимость интенсивности $J_{x_{пр}}$ характеристического рентгеновского излучения определяемого элемента от его концентрации $C_{пр}$:

$$J_{x_{пр}} = K \frac{C_{пр}\,(1-e^{-\bar{\mu}_{пр} m_{пр}})}{\bar{\mu}_{пр}}, \qquad (1)$$

где K – коэффициент, который является постоянной величиной при неизменных геометрических условиях измерения и неизменной интенсивности возбуждающего излучения;

$\bar{\mu}_{пр}$ – приведенный массовый коэффициент поглощения, характеризующий абсорбционные свойства пробы для первичного (возбуждающего) и вторичного (аналитической линии) излучений, см^2/г; в общем случае зависит от состава пробы и концентрации определяемого элемента;

$m_{пр}$ – поверхностная плотность пробы, г/см^2.

Методика флуоресцентного рентгенорадиометрического определения олова в оловянных рудах и в продуктах их обогащения разработана А.А. Архиповым, Г.В. Остроумовым, Д.В. Токаревой в 1974г.

x) Внесена в НСАМ лабораторией ядерных изотопных методов анализа ВИМСа, 1974г.

Характеристическое излучение олова ($Sn\ K_{\alpha} = \sim$ 25 кэв) возбуждают с помощью радиоизотопного источника ^{170}Tm(0,3-0.5 г-экв. Ra) двухступенчатым способом с использованием бариевой мишени. Интенсивность излучения измеряют сцинтилляционным детектором $NaJ(Tl)$ в сочетании с ФЭУ-53. Аналитические $K_{\alpha_1 \alpha_2}$ — линии олова выделяют с помощью дифференциальных фильтров, изготовленных из серебра и палладия или из их соединений.

Олово определяют по методике измерений в насыщенных слоях при поверхностной плотности $\geq$ 0,7 г/см^2. При этом

$$J_{x_{пр}} = K \frac{C_{пр}}{\bar{\mu}_{пр}} \qquad (2)$$

Из формулы следует, что на интенсивность рентгеновского излучения олова существенно влияют абсорбционные свойства исследуемого материала, обусловленные его химическим составом. Влияние химического состава учитывают на основании измерений интенсивности отраженного бета-излучения $J_{\beta_{пр}}$ при облучении пробы бета-источником ^{90}Sr (БИС-I). Бета-излучение регистрируется двумя газоразрядными счетчиками СБТ-II.

Содержание олова определяют относительным методом, сравнивая интенсивность излучения от исследуемой пробы ($J_{x_{пр}}$, $J_{\beta_{пр}}$) с интенсивностью излучения от эталона ($J_{x_{эт}}$, $J_{\beta_{эт}}$).

Первоначально рассчитывают содержание $C_{x_{пр}}$, которое соответствовало бы истинному, если бы абсорбционные свойства проб и эталона были одинаковы: $C_{x_{пр}} = \frac{J_{x_{пр}} \cdot C_{эт}}{J_{x_{эт}}}$.

Вычислив разность $\Delta J_{\beta_{пр}} = J_{\beta_{эт}} - J_{\beta_{пр}}$, находят поправку $i_{пр}$ для учета различия абсорбционных свойств пробы и эталона:

$$i_{пр} = 1 - \frac{\Delta J_{\beta_{пр}}}{\lambda},$$

где λ — постоянная величина, определяемая экспериментально. Истинное содержание олова в пробе $C_{пр}$ равно:

$$C_{пр} = C_{x_{пр}} \cdot i_{пр}$$

Условия анализа требуют, чтобы функция $J_{\beta} = f(C)$ при неизменном составе наполнителя образцов была линейной. Это достигается фильтрованием отраженного бета-излучения ^{90}Sr.

Определять содержание олова описываемым способом можно в том случае, если исследуемый материал не содержит в сумме более 0,n % элементов с атомными номерами $Z > 50$.

Нижний предел определяемых содержаний составляет 0,005–0,007% олова. Метод опробован в диапазоне содержаний от 0,005 до 20% Sn при анализе руд различных объектов и продуктов их обогащения.

Метод рекомендуется для определения олова в рудах и в продуктах их обогащения при содержании его от 0,005 до I0%. В этом диапазоне метод удовлетворяет требования, предъявляемые к рядовым анализам Ш категории (табл. I).

Фактические расхождения между повторными определениями (относительная квадратичная ошибка V) по данным авторов методики даны в табл.2.

Допустимые расхождения[3] Таблица I

Содержание Sn, %	Допустимые расхождения отн. %
I0– I9,99	5
5– 9,99	8
2– 4,99	I2
I– I,99	I6
0,5 – 0,99	2I
0,2 – 0,499	27
0,I – 0,I99	35
0,05– 0,099	45
0,02– 0,049	55
0,0I– 0,0I9	67
0,005– 0,0099	83

Таблица 2

Расхождения между повторными определениями по данным авторов метода

Содержание Sn, %	Среднеквадратичные расхождения σ отн. %	Запас точности $\frac{D}{2\sqrt{2}\,\sigma}$
I0–I9,99	2,2	0,8I
5– 9,99	2,7	I,05
2– 4,99	3,3	I,27
I– I,99	3,4	I,67
0,5– 0,99	6,3	I,I8
0,2– 0,499	5,6	I,7I
0,02–0,I	I0,2	I,56
0,005–0,02	I6,2	I,64

Реактивы и материалы

I. Углекислый кальций х.ч.
2. Хлорид или сульфат палладия
3. Хлорид или нитрат серебра
4. Двуокись олова х.ч.
5. Окись молибдена х.ч.
6. Окись сурьмы х.ч.
7. Трехокись железа Fe_2O_3
8. Алюминиевые и медные фольги толщиной ~50 микрон
9. Кварцевый песок чистый, не содержащий олова, а также алементов с атомным номером $z > 50$.
I0. Полистирол в виде пудры или суспензионный марки Б

Аппаратура и оборудование

I. Рентгенорадиометрическая установка, позволяющая одновременно измерять интенсивность характеристического рентгеновского излучения олова и интенсивность отраженного бета-

излучения ("Минерал-3" в сочетании с бета-приставкой, "Квант" и др.).

2. Датчик-штатив прибора "Феррит" или "АЖР".

3. Радиоизотопные источники ^{170}Tm активностью 0,3-0,5 г-экв Ra и ^{90}Sr типа БИС-I.

4. Весы аналитические АДВ-200.

5. Ступка яшмовая с пестиком ∅ I4-I6 см.

6. Прессформа (входит в комплект прибора "Минерал-3).

7. Тарелочки для проб с внутренним диаметром 40 мм и глубиной 6 мм.

Подготовка к анализу

I. Подготовка дифференциальных фильтров

Серебряный и палладиевый фильтры готовят из соединений $AgCl$ (или $AgNO_3$) и $PdCl_2$ (или $PdSO_4$). Поверхностная плотность фильтрующего элемента в каждом фильтре должна быть ~ I50 мг/см^2. Необходимое для этого количество фильтрующего соединения тщательно перемешивают с 500 мг полистирола и из полученной смеси прессуют плоско-параллельные диски-таблетки (технология прессования изложена в Методических указаниях[2]). Фильтры балансируют в канале измерения рентгеновского излучения олова по первичному излучению, рассеянному на кварцевом песке (или на углекислом кальции), и по K_α -линиям сурьмы и молибдена, руководствуясь указаниями в инструкции к прибору[4]. Допускается разбаланс фильтров по рассеянному излучению ± 0,5-I% отн.; по флуоресценции сурьмы ± 2% отн.; флуоресценции молибдена ± 4-5% отн. 2,4

Подготовка дифференциальных фильтров и балансировка их являются практически однократной операцией: повторно балансировку фильтра проверяют только после ремонта аппаратуры и при замене детектора. В процессе анализа периодически проверяют только величину разбаланса фильтров по рассеянному излучению на углекислом кальции.

2. Подготовка аппаратуры

Положение дискриминатора, при котором наблюдается мак-

симум интенсивности характеристического излучения олова, и оптимальную ширину окна амплитудного анализатора определяют в соответствии с указаниями инструкции к анализирующей аппаратуре.

Расстояния между источником ^{170}Tm и мишенью, между пробой и детектором рентгеновского излучения выбирают такие, чтобы для пробы, содержащей $\sim$ 0,I% Sn и имеющей кварцевую основу, утроенная величина статистической точности измерения интенсивности флуоресценции соответствовала $\sim$ 0,005% Sn при длительности измерения I мин с каждым фильтром.

Статистическую среднеквадратичную ошибку рассчитывают по формуле

$$\sigma = C_{пр} \frac{\sqrt{N'_{пр} + N''_{пр}}}{N'_{пр} - N''_{пр}} ,$$

где $N'_{пр}$ и $N''_{пр}$ – скорости счета от пробы при измерении с серебряным и палладиевым фильтрами, имп/мин.

Коллиматор с источником ^{90}Sr приближают к облучаемой поверхности на расстояние, при которым измеренным интенсивностям отфильтрованного бета-излучения от "пустой" пробы (кварцевый песок) и от пробы, содержащей 20% Sn (реактив SnO_2, разбавленный кварцевым песком), соответствуют скорости счета $\sim$ I40.I0^3 имп/мин и $\sim$ 220.I0^3 имп/мин.

3. Приготовление эталонной пробы и смесей

Исходным материалом для приготовления эталонной пробы и смесей служат: а) реактив SnO_2 х.ч. или касситерит, истертый до крупности 0,057 мм (-250 меш), в котором надежно установлено содержание олова; б) кварцевый песок или легкая фракция вмещающих пород исследуемого объекта, практически не содержащие олова и элементов с атомным номером $Z > 50$.

Смеси, содержащие 25; 20; I0; 5; I,25; 0,I% олова, приготовляют путем последовательного разбавления реактива SnO_2 (или касситерита) кварцевым песком (или легкой фракцией).

В качестве эталонной пробы используют смесь, содержащую 20% Sn .

4. Фильтрование отраженного бета-излучения ^{90}Sr

Отраженное бета-излучение ^{90}Sr фильтруют, перекрывая

окна счетчиков СБТ -II медной фольгой. Толщину фольги (~ 50 микрон) подбирают экспериментально по результатам измерения интенсивности бета-излучения (J_β) источника ^{90}Sr , отраженного от смесей и от эталонной пробы. Оптимальна такая наименьшая толщина фольги, при которой график функции $J_\beta = f(C)$ прямолинеен. Практически фольгу нужной толщины получают из более толстой, частично растворяя ее в разбавленной азотной кислоте. Чтобы исключить случайные ошибки при изготовлении эталонной пробы и смесей, все измерения повторяют три-пять раз.

5. Экранирование первичного излучения

Чтобы не допустить скоростей счета, превышающих предельно допустимые при содержании олова Sn ≈ I%, между мишенью и пробой устанавливают алюминиевый фильтр, который приблизительно вдвое ослабляет интенсивность первичного излучения.

Коэффициент ослабления первичного излучения в алюминиевом фильтре (K_0) определяют, измеряя интенсивность флуоресценции от смеси, содержащей I,25% Sn:

$$K_0 = \frac{N'_{см} - N''_{см}}{N'_{Iсм} - N''_{Iсм}} ,$$

где $N'_{см}$ и $N''_{см}$ – скорости счета при измерении интенсивности флуоресценции смеси с серебряным и палладиевым фильтрами в случае экранирования мишени, имп/мин;

$N'_{Iсм}$ и $N''_{Iсм}$ – то же без экранирования мишени, имп/мин.

Для большей точности определения K_0 измерения повторяют три-четыре раза.

6. Определение константы λ

Константу λ определяют ежедневно по усредненным результатам двукратных измерений интенсивности флуоресценции олова и интенсивности отраженного бета-излучения от эталонной пробы и от смеси, содержащей I,25% олова.

$$\lambda = \frac{N_{\beta эт} - N_{\beta см}}{1 - \frac{N'_{эт} - N''_{эт}}{N'_{см} - N''_{см}} \cdot \frac{C_{см}}{C_{эт}}}$$

где $N'_{см}$ и $N''_{см}$ – скорости счета от смеси, измеренные с серебряным и палладиевым фильтрами, имп/мин;

$N'_{эт}$ и $N''_{эт}$ – скорости счета от эталонной пробы, измеренные с серебряным и палладиевым фильтрами, имп/мин;

$N_{\beta эт}$ и $N_{\beta см}$ – скорости счета измеренной интенсивности бета-излучения, отраженного от эталонной пробы и смеси, имп/мин;

$C_{см}$ – содержание олова в смеси, % Sn.

7. Определение поправки на разбаланс фильтров

Разбаланс фильтров Δ_0 по рассеянному первичному излучению, зависящий от состава пробы, учитывают по интенсивности отраженного от пробы бета-излучения источника ^{90}Sr.

Путем многократных (около десяти) измерений (без экранирования излучения мишени) определяют значения $\Delta_0 = N'_1 - N''_1$ и N_β для чистых кварцевого песка, углекислого кальция и трехокиси железа.

По полученным величинам Δ_0 и N_β строят график $\Delta_0 = f'(N_\beta)$. По этому графику находят величину $\Delta_{опр}$, соответствующую измеренному значению интенсивности бета-излучения ($N_{\beta пр}$) от исследуемой пробы.

Изменение разбаланса фильтров учитывают при анализе проб, содержащих 0,005–0,20% Sn. Постоянство графика $\Delta_0 = f'(N_\beta)$ контролируют один-два раза в месяц.

По данным авторов значение Δ_0 составляет: для кварцевого песка 0,0 имп/мин; для углекислого кальция + I00 имп/мин; для трехокиси железа +320 имп/мин.

Ход анализа

I. Подготовка проб к анализу

Пробу, измельченную до крупности 0,057 мм (–250 меш), насыпают в установленную на специальной подставке тарелочку несколько выше ее бортика и чистой стеклянной пластинкой уплотняют пробу и разравнивают ее поверхность. В зависимости от состава пробы для заполнения тарелочки требуется от I2 до 20г.

2. Измерение интенсивности рентгеновского излучения олова и отраженного бета-излучения источника ^{90}Sr

Тарелочку с пробой устанавливают в зону облучения рентгеновским излучением мишени (рр-канал). С выбранной экспозицией наблюдения (I мин.) двукратно измеряют скорость счета от пробы в рр-канале поочередно с серебряным ($N'_{1пр}$, $N'_{2пр}$) и палладиевым ($N''_{1пр}$, $N''_{2пр}$) фильтрами.

Записав результаты измерений в журнал (табл.3), устанавливают тарелочку с пробой в зону облучения бета-источником ^{90}Sr (β-канал), а на ее место (в зону облучения рентгеновским излучением мишени) устанавливают следующую тарелочку с очередной пробой. Таким образом, одновременно измеряют скорость счета в рр-канале от очередной пробы и скорость счета в β -канале от предыдущей пробы.

Скорость счета в β -канале измеряют четырехкратно (n_1; n_2; n_3; n_4). Находят величину интенсивности рентгеновского излучения олова как среднее из разностей скоростей счета $\Delta_1 = N'_{1пр} - N''_{1пр}$ и $\Delta_2 = N'_{2пр} - N''_{2пр}$: $N_{x_{пр}} = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2}$

Если $N_{x_{пр}} < 10.10^3$ имп/мин, то интенсивность рентгеновского излучения измеряют без экранирования излучения мишени.

По β - каналу находят среднее значение четырех измерений интенсивности бета-излучения источника ^{90}Sr, отраженного от пробы: $N_{\beta_{пр}} = \frac{1}{4}(n_1 + n_2 + n_3 + n_4)_{пр}$

Измерение партии исследуемых проб начинают и заканчивают измерением эталонной пробы и смеси, содержащей I,25% Sn .

3. Вычисление результатов определения

I. По результатам измерений интенсивности рентгеновского излучения от эталонной и исследуемой проб ($N_{x_{эт}}$, $N_{x_{пр}}$) рассчитывают величину $C_{x_{пр}}$ по формуле:

$$C_{x_{пр}} = \frac{N_{x_{пр}} \cdot C_{эт}}{N_{x_{эт}}} .$$

Если интенсивность рентгеновского излучения от пробы измеряют без экранирования излучения мишени ($N_{1x_{пр}}$), то при расчете величины $C_{x_{пр}}$ вводят коэффициент экранирования и поправку

Таблица 3

Форма записи результатов измерений

№№ проб	Рентгеновское излучение (скорость счета 10^3 имп/мин)						Отраженное β-излучение (скорость счета 10^3 имп/мин)				
	Результаты первых измерений $N_1' - N_1'' = \Delta_1$	Результаты вторых измерений $N_2' - N_2'' = \Delta_2$	$N_{x_{пр}} = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}$	Δ_o (разбаланс)	$N_{x_{пр}} - \Delta_o$	$C_{x_{пр}} = \frac{N_{x_{пр}} - \Delta_o}{N_{x_{эт}}} \cdot k_o \cdot C_{эт}$ % Sn	n_1, n_2, n_3, n_4	$N_{\beta_{пр}} = 1/4\,(n_1+n_2+n_3+n_4)$	$\Delta N_{\beta_{пр}} = N_{\beta_{эт}} - N_{\beta_{пр}}$	$\frac{\Delta N_{\beta_{пр}}}{\lambda}$	$C_{пр} = C_{x_{пр}} \left(1 - \frac{\Delta N_{\beta_{пр}}}{\lambda}\right)$ % Sn

ФЯ-127 № 127

Δ_o на разбаланс фильтров: $C_{x_{пр}} = \frac{(N_{x_{пр}} - \Delta_o)}{N_{x_{эт}}} \cdot K_o \cdot C_{эт}$ № I27-ЯФ

2. По результатам измерений интенсивности отраженного бета-излучения от эталонной и исследуемой проб ($N_{\beta_{эт}}$, $N_{\beta_{пр}}$) и определения константы λ находят поправку $i_{пр}$ по формуле:

$$i_{пр} = 1 - \frac{N_{\beta_{эт}} - N_{\beta_{пр}}}{\lambda} = 1 - \frac{\Delta N_{\beta_{пр}}}{\lambda}$$

3. Содержание олова в пробе ($C_{пр}$) определяют, умножая величину $C_{x_{пр}}$ на поправку $i_{пр}$:

$$C_{пр} = C_{x_{пр}} \cdot i_{пр} = C_{x_{пр}} \left(1 - \frac{\Delta N_{\beta_{пр}}}{\lambda}\right)$$

Техника безопасности

При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности, предусмотренные при работе с радиоактивными источниками. Эти вопросы подробно изложены в инструкциях по работе с приборами "Минерал-3"[4], "Феррит" и АЖР[5].

Литература

I. Долгирев Е.И., Николаев В.Н. Прибор для измерения эффективного атомного номера образцов горных пород, руд и минералов. Сб."Геофизическое приборостроение" вып.,I4, I962, стр. I27. МГ и ОН СССР.

2. Методические указания по проведению флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. ВИМС, НСАМ, М, I968.

3. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. ВИМС, М., I973.

4. Техническое описание и инструкция по эксплуатации рентгенорадиометрического анализатора "Минерал-3", I967.

5. Технические описания и инструкции по эксплоатации рентгенорадиометрических анализаторов "Феррит" и АЖР, I967.

6. Якубович А.Л.,Зайцев Е.И.,Пржиялговский С.М.Ядерно-физические методы анализа минерального сырья.Атомиздат, М., I973.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х	№ I03-Х
№ 92-Х	№ II3-Х
№ 90-Х	№ II5-Х
№ 9-ЯФ	№ II6-ЯФ
№ I3-Х	№ II9-Х

Заказ № 35. Л-29830. I9/XI-75г.
Объем 0,6 уч.-изд.л. Тираж 450
Ротапринт ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников"при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска;для низких содержаний,для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	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
УII.	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-I порядок.	
УIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	