

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



Научный совет по аналитическим
методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 122-ЯФ

МАРГАНЕЦ И ЖЕЛЕЗО

МОСКВА
1974

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 БИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных БИМСом, 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 № 122-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИ-
ЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА И
ЖЕЛЕЗА В МАРГАНЦЕВЫХ И ЖЕЛЕЗОМАРГАН-
ЦЕВЫХ РУДАХ И В ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГА-
ЩЕНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва, 1974

В соответствии с приказом Госгеодкома № 229 от 18 мая 1964г. инструкция № 122-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа ряловых проб - Ш категория.

(Протокол № 24 от 29 ноября 1978г.)

Председатель НСАМ

В.Г.Сочеванов

Председатель секции
ядерно-физических методов

А.Л. Якубович

Ученый секретарь

Р.С. ФРИДМАН

Инструкция № 122-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного комитета СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 24 от 29.XI.73г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 мая 1974г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА В МАРГАНЦЕВЫХ И ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ РУДАХ И В ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ^{Х)}

Сущность метода

В основе метода лежит зависимость интенсивности характеристического рентгеновского излучения определяемого элемента $\mathcal{I}_{x_{\text{пр}}}$ от его концентрации $C_{\text{пр}}$ 4,7.

$$\mathcal{I}_{x_{\text{пр}}} = K \frac{C_{\text{пр}} (1 - e^{-\bar{\mu}_{\text{пр}} \cdot \tau_{\text{пр}}})}{\bar{\mu}_{\text{пр}}} , \quad \text{где} \quad (I)$$

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

$\bar{\mu}_{\text{пр}}$ – приведенный массовый коэффициент поглощения, $\text{см}^2/\text{г}$; характеризует абсорбционные свойства пробы для первичного (возбуждающего) и вторичного (аналитических линий) излучений. В общем случае зависит от состава наполнителя пробы и от концентрации определяемого элемента;

$\tau_{\text{пр}}$ – поверхностная плотность пробы, $\text{г}/\text{см}^2$.

Методика определения марганца и железа в марганцевых и железомарганцевых рудах разработана Г.В.Остроумовым, Д.В.Токаревой, А.А.Архиповым и Е.А.Кирьяновым⁶ в 1971 г.

х) Внесена в НСАМ лабораторией ядерных и изотопных методов анализа ВИМСа, 1972г.

Характеристическое излучение марганца ($Mn K_{\alpha} \approx 5,9$ кэв) и железа ($Fe K_{\alpha} \approx 6,4$ кэв) возбуждают с помощью радиоизотопного источника туллий-170 (0,1-0,5 г-экв. Ra) двухступенчатым способом с использованием кадмивой мишени.

Рентгеновское излучение измеряют пропорциональным счетчиком. Аналитические $K_{\alpha 1,2}$ - линии марганца выделяют с помощью дифференциальных фильтров, изготовленных из хрома и ванадия или из их соединений. $K_{\alpha 1,2}$ - линии железа выделяют с помощью фильтров, изготовленных из марганца и хрома или из их соединений. Фильтр из хрома является общим для линий марганца и железа.

Анализ выполняют по методике измерений в насыщенных слоях при поверхностной плотности $> 0,5 \text{ г/см}^2$. При этом

$$\mathcal{J}_{\text{X пр}} = K \frac{C_{\text{пр}}}{\bar{\mu}_{\text{пр}}} \quad (2)$$

Из формулы видно, что на интенсивность рентгеновского излучения существенно влияют абсорбционные свойства исследуемого материала, обусловленные его химическим составом. Влияние химического состава учитывают на основании дополнительных измерений интенсивности отраженного β -излучения $\mathcal{J}_{\beta \text{ пр}}$ при облучении пробы бета-источником стронций - 90; β -излучение регистрируется двумя газоразрядными счетчиками СБТ-II. Величина $\mathcal{J}_{\beta \text{ пр}}$, характеризующая эффективный атомный номер рассеивающей среды \bar{Z} , при неизменном химическом составе наполнителя (и) пробы пропорциональна концентрации определяемого элемента:

$$\mathcal{J}_{\beta \text{ пр}} = K_0 [\bar{Z}_H (1-c) + Z \cdot c]^{2/3} = K_0 \bar{Z}_{\text{пр}}^{2/3}, \quad (3)$$

где \bar{Z}_H и Z - эффективные атомные номера наполнителя пробы и определяемого элемента.

Для раздельного определения марганца и железа использовано то обстоятельство, что каждый из этих элементов можно рассматривать как внутренний стандарт для другого элемента, и отношение интенсивностей характеристического излучения от марганца и железа, содержащихся в пробе, пропорционально отношению их весовых концентраций:

$$\frac{\mathcal{J}_{\text{Fe}}}{\mathcal{J}_{\text{Mn}}^{\text{пр}}} = \xi_x \frac{C_{\text{пр}}^{\text{Fe}}}{C_{\text{пр}}^{\text{Mn}}} = \xi_x \cdot \alpha_{\text{пр}}, \quad (4)$$

где ξ_x - так называемый переходный коэффициент, постоянный лишь при конкретных условиях измерения.

При этом

$$C_{\text{пр}}^{\text{Mn}} = \frac{C_{\text{пр}}^{\Sigma}}{1 + \xi_x \cdot C_{\text{пр}}^{\Sigma}} \quad (5)$$

$$C_{\text{пр}}^{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{пр}}^{\Sigma} - C_{\text{пр}}^{\text{Mn}}}{\xi_x} \quad , \quad (6)$$

где $C_{\text{пр}}^{\Sigma} = C_{\text{пр}}^{\text{Mn}} + \xi_x C_{\text{пр}}^{\text{Fe}}$.

При неизменном составе наполнителя исследуемых проб суммарное содержание марганца и железа $C_{\text{пр}}^{\Sigma}$, выраженное в процентах марганца, находят относительным методом, сравнивая интенсивность $J_{x_{\text{пр}}}^{\Sigma} = J_{x_{\text{пр}}}^{\text{Mn}} + J_{x_{\text{пр}}}^{\text{Fe}}$ с интенсивностью флуоресценции марганца от эталонных образцов, не содержащих железа и имеющих тот же состав наполнителя. Найденное на основании сопоставления величин $J_{x_{\text{пр}}}^{\Sigma}$ и $J_{x_{\text{эт}}}^{\Sigma}$ содержание $C_{x_{\text{пр}}}^{\Sigma}$ соответствует $C_{\text{пр}}^{\Sigma}$. Если сопоставить интенсивности отраженного β -излучения от пробы и от эталонов, то величине $J_{\beta_{\text{пр}}}^{\Sigma}$ будет соответствовать иное, чем $C_{\beta_{\text{пр}}}^{\Sigma}$, содержание $C_{\beta_{\text{пр}}}^{\Sigma}$:

$$C_{\beta_{\text{пр}}}^{\Sigma} = C_{\text{пр}}^{\text{Mn}} + \frac{Z_{\text{Fe}} - Z_{\text{Mn}}}{Z_{\text{Mn}} - Z_{\text{Fe}}} \cdot C_{\text{пр}}^{\text{Fe}} = C_{\text{пр}}^{\text{Mn}} + \xi_{\beta} C_{\text{пр}}^{\text{Fe}}$$

Для того, чтобы свидетельством идентичности вмещающей основы проб и эталонов служило равенство содержаний $C_{x_{\text{пр}}}^{\Sigma}$ и $C_{\beta_{\text{пр}}}^{\Sigma}$, нужно уравнять коэффициенты ξ_x и ξ_{β} . Это достигается специальными приемами балансировки дифференциальных фильтров.

При соблюдении последнего условия расхождение между $C_{x_{\text{пр}}}^{\Sigma}$ и $C_{\beta_{\text{пр}}}^{\Sigma}$ свидетельствует о различном составе наполнителя пробы и эталонов, и в этом случае значение $C_{\text{пр}}^{\Sigma}$ может быть рассчитано на основании зависимости:

$$C_{\text{пр}}^{\Sigma} = C_{x_{\text{пр}}}^{\Sigma} \frac{C_{\beta_{\text{пр}}}^{\Sigma} + \delta}{C_{x_{\text{пр}}}^{\Sigma} + \delta} \quad (7)$$

где δ - постоянная величина, определяемая экспериментально.

Для удобства работы и простоты нахождения величин $C_{x_{\text{пр}}}^{\Sigma}$ и $C_{\beta_{\text{пр}}}^{\Sigma}$ условия анализа предполагают линейный характер зависимостей $J_{x_{\text{эт}}} = f(C_{\text{эт}})$ и $J_{\beta_{\text{эт}}} = f'(C_{\text{эт}})$.

Линейность первой функции обеспечивается подбором наполнителя эталонных образцов, линейность второй - фильтрованием отраженного β -излучения источника ^{90}Sr .

Определять содержание марганца и железа описываемым способом можно в том случае, если исследуемый материал содержит не более 0,1% хрома и элементов с атомным номером $Z > 26$ (в сумме).

Нижний предел определяемых содержаний составляет 1% Fe (или Mn), верхний предел - 60-70% Fe (или Mn).

Метод опробован при анализе Никопольских марганцевых руд и продуктов их обогащения, Каражельских марганцевых руд и некоторых стандартных образцов руд и концентратов.

Метод рекомендуется для определения марганца по II категории при содержании его от 7 до 20% (см. табл. I) и железа по IУ категории при содержании его от 2 до 70%.

По данным авторов инструкции точность рентгенофотометрического определения марганца и железа (экспериментальная среднеквадратичная погрешность при повторных анализах) составляет $\pm (0,2-0,8)\%$ абр. определяемого элемента при суммарном содержании марганца и железа $< 10\%$ абр. и $\pm (0,3-0,5)\%$ абр. при суммарном содержании марганца и железа $> 10\%$ абр. (табл. 2).

Таблица I
Допустимые расхождения⁵

Содержание Fe_2O_3 , абр. %	Допустимые расхождения, отн. %	
	Fe_2O_3	Mn
60-69,99	2,0	-
50-59,99	2,8	-
40-49,99	2,6	-
30-39,99	3,0	-
20-29,99	4,0	-
10-19,99	6,0	4,0
5- 9,99	12	5,5
2- 4,99	20	-

Таблица 2
Расхождения по данным авторов

Содержание, %		Среднеквадратичная погрешность отн. %	
Fe	Fe ₂ O ₃ , Mn	Fe	Mn
42 - 48,99	60-69,99	0,7	0,6
35 - 41,99	50-59,99	0,7	0,7
28 - 34,99	40-49,99	0,8	0,8
21 - 27, 99	30-39,99	1,2	0,9
14 - 20,99	20-29,99	1,4	1,2
7 - 18,99	10-19,99	1,9	1,6
3,5 - 6,99	5 - 9,99	6-8	4-2
1,4 - 3,49	2 - 4,99	10-6	10-4

Реактивы и материалы^{x)}

1. Кальций углекислый х.ч.
2. Натрий углекислый кислый х.ч.
3. Хром азотнокислый х.ч.
4. Двуокись кремния сп.ч., х.ч.
5. Двуокись титана х.ч.
6. Окись железа х.ч.
7. Окись марганца х.ч.
8. Окись хрома беводная х.ч.
9. Четверокись ванадия х.ч.
10. Чистый кварцевый песок, не содержащий элементов с атомным номером $Z > 28$.
11. Полистирол в виде пудры или суспензионный марки Б (Кусковский завод Московской обл.).
12. Стандартные образцы состава (СОС) железных и марганцевых руд и концентратов (ВНИИСО, г. Свердловск).

^{x)} Реактивы 2, 6, 7, 8 необходимы для приготовления дифференциальных фильтров и эталонных проб; реактивы 1-9 и 11-для приготовления и балансировки дифференциальных фильтров.

Аппаратура и оборудование

1. Рентгенорадиометрическая установка типа "Феррит" или другая установка, позволяющая одновременно определять интенсивность характеристического рентгеновского излучения марганца и железа исследуемой пробы и интенсивность отраженного β -излучения.

2. Радиоизотопные источники Tm^{170} активностью 0,1-0,5 г-экв, Ra и ^{90}Sr , тип БИС-1.

3. Пресс гидравлический на 150-200 кг/см² (школьный пресс завода "Физприбор № 2").

4. Весы аналитические АДВ-200.

5. Ступка яичная с пестиком диаметром 10-12 см.

6. Ступка фарфоровая с пестиком диаметром 15-17 см.

7. Прессформа (такая же, как в комплекте прибора "Минерал-8").

Подготовка к анализу

1. Подготовка дифференциальных фильтров

Марганцевый, хромовый и ванадиевый дифференциальные фильтры готовят из окисных соединений марганца, хрома и ванадия. Поверхностная плотность фильтрующего элемента в каждом фильтре должна быть ~ 10 мг/см². Необходимое для этого количество фильтрующего соединения тщательно перемешивают с

~ 200 мг полистирола и из полученной смеси прессуют плоско-параллельные диски-таблетки⁴. Пару фильтров для выделения характеристического излучения марганца - ванадиевый и хромовый - встывают в канале измерения рентгеновского излучения марганца по первичному излучению, рассеянному на Al_2O_3 или SiO_2 и по K_{α} - линиям железа и титана. Относительный разбаланс данной пары фильтров по энергиям рассеянного излучения Δ_{ϕ} допускается не более 4% отн., а по K_{α} - линиям железа и титана он должен быть практически равен нулю^{x)}. При этом обычные

x) При этом разностный эффект результатов измерения с данной парой фильтров реактивов SiO_2 и Fe_2O_3 должен быть одинаков по знаку и близок по величине.

приемы балансировки фильтров^{x)} можно сочетать с диафрагмированием хромового фильтра (уменьшением его поверхности). Это позволяет снижать разбаланс фильтров за счет различия в флуоресценции самих фильтрующих элементов (большей от хрома, чем от ванадия).

В паре фильтров для выделения характеристического излучения железа (хромовый и марганцевый фильтры) хромовый фильтр, сбалансированный ранее указанным способом, более не юстируется. Марганцевый фильтр юстируют по $K_{\alpha, \beta}$ - линиям марганца таким образом, чтобы разбаланс по этим линиям данной пары фильтров был практически равен нулю и чтобы переходный коэффициент $\xi_{\text{хром}}$ отличался коэффициенту ξ_{β} . Это осуществляют, изменения поверхностную плотность марганцевого фильтра и вводя в этот фильтр хром. Практически поверхностную плотность уменьшают, снимая равномерно небольшой слой фильтра наждачной бумагой. Хром вводят в фильтр следующим образом: концентрированный водный раствор азотнокислого хрома насыщают равномерно ватным тампоном на папиросную бумагу и эту бумагу после ее высыхания накладывают на марганцевый фильтр. Марганцевый фильтр юстируют после приготовления эталонных проб, подбора необходимой толщины медной фольги для фильтрования отраженного бета-излучения и определения параметра ξ_{β} .

2. Подготовка аппаратуры

В соответствии с указаниями инструкции к анализирующей аппаратуре определяют положение дискриминатора, при котором наблюдается максимум интенсивности рентгеновского излучения марганца, и устанавливают оптимальную ширину окна амплитудного анализатора.

Расстояния между источником ^{170}Tm и мишенью, между пробой и детектором рентгеновского излучения, а также между пробой и бета-источником ^{90}Sr выбирают такие, чтобы для содержаний 60–70% Mn утроенная величина статистической точности измерений рентгеновского и отраженного β -излучений составляла соответственно $\pm 0,7 - 0,8\%$ Mn и $\pm 0,8 - 0,9\%$ Mn при продолжительности наблюдения 1 мин.

^{x)} Путем изменения поверхностной плотности и частично состава фильтра при введении алюминиевой или иной фольги.

Статистические среднеквадратичные ошибки σ рассчитывают по формулам: $\sigma_1 = \frac{C_{\text{пр}} \sqrt{N'_{\text{пр}} + N''_{\text{пр}}}}{N'_{\text{пр}} - N''_{\text{пр}}}$; $\sigma_2 = \frac{C_{\text{пр}} \sqrt{N_{\text{впр}}}}{N_{\text{впр}} - N_{\text{в0}}}$

где $N'_{\text{пр}}, N''_{\text{пр}}$ — скорости счета от пробы при измерении с хромовым и ванадиевым дифференциальными фильтрами, имп/мин; $N_{\text{впр}}, N_{\text{в0}}$ — скорости счета β -излучения, отраженного от исследуемой пробы и пробы, не содержащей марганца и железа (кварцевый песок), имп/мин.

Для оценки этих ошибок можно использовать эталонные пробы.

3. Приготовление эталонных проб

Исходным материалом для приготовления эталонных проб служат:

а) пробы с максимально возможным (60-70% Mn) и надежно установленным содержанием марганца (С) и практически нулевым содержанием железа и элементов с атомным номером $Z > 26$ (или реагент Mn_2O_3); эта пробы используется в качестве исходного эталона.

б) кварцевый песок (или легкая фракция вмещающих пород), практически не содержащий марганца, железа и элементов с $Z > 26$.

в) кальций углекислый ч.д.а.

г) натрий углекислый кислый (бикарбонат) х.ч.

Подготовка эталонных проб заключается в подборе "наполнителя" с такими же абсорбционными параметрами, как и в исходном эталоне, и в приготовлении на основе этого наполнителя и исходного эталона промежуточной по содержанию марганца смеси.

Практически нужный наполнитель подбирают следующим образом. Из кварцевого песка и исходного эталона приготавливают промежуточную смесь с отношением исходных компонентов 1:1. Изменяют интенсивность рентгеновского излучения марганца от смеси и от исходного эталона и разбаланс хромового и ванадиевого фильтров по рассеянному излучению на кварцевом песке (или на реагенте SiO_2). Результаты измерений наносят на график, откладывая по оси ординат интенсивность излучения, по

оси абсцисс - содержание марганца, и соединяет прямой точку исходного эталона с точкой разбаланса фильтров. Если при этом точка смеси располагается ниже этой прямой, в исходный наполнитель вносят добавку "легкой" фракции (сода)^x). Затем на основе этого нового наполнителя (с добавкой) и исходного эталона готовят новую смесь с тем же отношением исходных компонентов (1:1) и измеряют интенсивность рентгеновского излучения марганца от этой смеси.

Таким образом поступают до тех пор, пока точки смеси и конечного наполнителя не попадут на заданную прямую, соединяющую точку исходного эталона с точкой разбаланса фильтров. Конечный наполнитель и конечная промежуточная смесь также принимаются за эталоны. Если в качестве исходного наполнителя используют легкую фракцию вмещающих пород, в которой присутствуют значимые количества марганца и железа (допускается не более 1-2% Fe и столько же марганца), то их содержание учитывается в процессе подготовки эталонных проб.

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

Отраженное β -излучение ^{90}Sr фильтруют, перекрывая окна счетчиков СБТ-II медной фольгой. Толщину фольги (~ 50 микрон) подбирают экспериментально по результатам измерения интенсивности β -излучения источника ^{90}Sr , отраженного от эталонных проб (J_β). Оптимальной является наименьшая толщина, при которой график $J_\beta = f(C)$ для данных эталонных проб прямолинеен. Практически фольгу нужной толщины получают из более толстой, частично растворяя ее в разбавленной азотной кислоте.

Если в эталонных пробах присутствует железо, то при построении графика $N_\beta = f'(C)$ принимают, что С представляет суммарное содержание марганца и железа: $C_{\text{пр}}^{\Sigma} = C_{\text{пр}}^{\text{Mn}} + \xi_\beta C_{\text{пр}}^{\text{Fe}}$ (ориентировочная величина параметра ξ_β составляет 1,05).

Чтобы исключить случайные ошибки как при изготовлении эталонных проб, так и при подборе толщины фольги, необходимые измерения повторяют 3-5 раз.

^x) В противном случае в исходный наполнитель вносят добавку "тяжелой" фракции - реактив CaCO_3 .

5. Определение переходных коэффициентов ξ_β и ξ_x

Переходный коэффициент ξ_β определяют следующим образом: на основании измерений интенсивности β - излучения ^{90}Sr , отраженного от пробы чистого реактива Mn_2O_3 ($\mathcal{I}_{\beta\text{Mn}_2\text{O}_3}$), находят значение коэффициента K_0 в выражении (8).

$$K_0 = \frac{\mathcal{I}_{\beta\text{Mn}_2\text{O}_3}}{\bar{Z}_{\text{Mn}_2\text{O}_3}} = \frac{\mathcal{I}_{\beta\text{Mn}_2\text{O}_3}}{19,83}$$

На графике $\mathcal{I}_\beta = f'(C)$, построенном по результатам измерений \mathcal{I}_β от эталонных проб (так называемый эталонировочный график), выбирают произвольную точку "Р" с координатами C'_Mn , $\mathcal{I}'_{\beta\text{P}}$ и рассчитывают величину $\mathcal{I}'_{\beta\text{P}}$ для случая полной замены марганца в этой гипотетической пробе железом. На основании выражения (8)

$$\mathcal{I}'_{\beta\text{P}} = \mathcal{I}_{\beta\text{P}} + K_0 Z_{\text{Mn}} \left(\frac{Z_{\text{Fe}}}{Z_{\text{Mn}}} - 1 \right) C'_\text{P}$$

где Z_{Mn} , Z_{Fe} - атомные номера марганца и железа.

Далее, на том же эталонировочном графике находят содержание марганца C'_Mn соответствующее рассчитанному значению $\mathcal{I}'_{\beta\text{P}}$.

Коэффициент ξ_β определяют как отношение $\frac{C'_\text{Mn}}{C'_\text{P}}$, то есть, $\xi_\beta = \frac{C'_\text{Mn}}{C'_\text{P}}$.

Переходный коэффициент ξ_x определяют по результатам измерений интенсивностей рентгеновского излучения железа $\mathcal{I}_{x\text{pr}}^{\text{Fe}}$ и марганца $\mathcal{I}_{x\text{pr}}^{\text{Mn}}$ от пробы с надежно установленными содержаниями этих компонентов (порядка 20-30% каждого):

$$\xi_x = \frac{\mathcal{I}_{x\text{pr}}^{\text{Fe}}}{C_{\text{pr}}^{\text{Fe}}} : \frac{\mathcal{I}_{x\text{pr}}^{\text{Mn}}}{C_{\text{pr}}^{\text{Mn}}}$$

Для этого может быть использована также искусственная смесь, приготавляемая из эталонного наполнителя, реактива Mn_2O_3 и магнетитового концентрата.

При балансировке марганцевого дифференциального фильтра (см. выше) добиваются равенства переходного коэффициента ξ_x и коэффициента ξ_β : $\xi_x = \xi_\beta = \xi$.

6. Определение константы δ

Константу δ определяют по результатам измерений интенсивности рентгеновского излучения марганца $J_{x_{\text{пр}}}^{\text{Mn}}$ и железа $J_{x_{\text{пр}}}^{\text{Fe}}$ и интенсивности β -излучения $J_{\beta_{\text{пр}}}$, отужаженного от нескольких проб различного состава с известным содержанием марганца ($C_{\text{пр}}^{\text{Mn}} \approx 10\text{--}40\%$) и железа ($C_{\text{пр}}^{\text{Fe}} \approx 0\text{--}5\%$).

С помощью эталонировочных графиков $J_x^{\text{Mn}} = f(C)$ и $J_{\beta} = f'(C)$ находят величины $C_{x_{\text{пр}}}^{\text{Mn}}$, $\xi C_{x_{\text{пр}}}^{\text{Fe}}$, $C_{\beta_{\text{пр}}}^{\Sigma}$, выраженные в процентах марганца и соответствующие измеренным от пробы значениям $J_{x_{\text{пр}}}^{\text{Mn}}$, $J_{x_{\text{пр}}}^{\text{Fe}}$, $J_{\beta_{\text{пр}}}$.

Величину δ рассчитывают по формуле:

$$\delta = C_{x_{\text{пр}}}^{\Sigma} \cdot \frac{(C_{\beta_{\text{пр}}}^{\Sigma} - C_{\text{пр}}^{\text{Mn}} - \xi C_{\text{пр}}^{\text{Fe}})}{(C_{\text{пр}}^{\text{Mn}} + \xi C_{\text{пр}}^{\text{Fe}} - C_{x_{\text{пр}}}^{\Sigma})},$$

где $C_{x_{\text{пр}}}^{\Sigma} = C_{x_{\text{пр}}}^{\text{Mn}} + \xi C_{x_{\text{пр}}}^{\text{Fe}}$.

Для определения константы δ используют пробы, существенно отличающиеся от эталонных проб по химическому составу. Таковыми являются пробы, для которых $C_{x_{\text{пр}}}^{\Sigma} > C_{\beta_{\text{пр}}}^{\Sigma}$ и наоборот, $C_{x_{\text{пр}}}^{\Sigma} < C_{\beta_{\text{пр}}}^{\Sigma}$.

Правильность приготовления эталонных проб и определения констант ξ_x , ξ_{β} и δ контролируется результатами раздельного рентгенофотометрического определения марганца и железа в стандартных образцах марганцевых и железных руд и их концентратов по рекомендуемому ходу анализа.

Ход анализа

I. Подготовка проб к анализу

Пробу, измельченную до ~ 200 меш, насыпают в две установленные на специальной подставке тарелочки (кассеты) несколько выше их бортиков и чистой стеклянной пластинкой уплотняют и разравнивают поверхность пробы с одинаковым усилием, чтобы насыпная плотность была приблизительно постоянной. Навеска пробы для заполнения одной тарелочки составляет 7-14 г в зависимости от состава пробы.

2. Измерение интенсивности рентгеновского излучения марганца и железа и отраженного β -излучения источника ^{90}Sr

При рентгенорадиометрическом анализе непосредственно измеряемой величиной является скорость счета импульсов N , обусловленная попаданием на детектор соответствующего излучения.

Одну тарелочку с пробой устанавливают в зону облучения рентгеновским излучением мишени (рр-канал), вторую - в зону облучения бета-источником (β -канал). С выбранной экспозицией наблюдений (~ 1 мин.) измеряют скорость счета от пробы в первой тарелочке в рр-канале поочередно с марганцевым ($N'_{\text{пр}}$) хромовым ($N''_{\text{пр}}$) и ванадиевым ($N'''_{\text{пр}}$) фильтрами. Одновременно измеряют скорость счета от пробы во второй тарелочке по β -каналу ($n_{\text{пр}}$).

Записав результаты измерений в журнале наблюдений, меняют местами тарелочки с пробой и снова измеряют скорости счета по обоим каналам.

Интенсивностью рентгеновского излучения марганца считают среднюю разность скоростей счета, измеренных по рр-каналу с ванадиевым и хромовым фильтрами: $N_{\text{X,пр}}^{\text{Mn}} = (N'_{\text{пр}} - N''_{\text{пр}})_{\text{ср}}$.

Интенсивностью рентгеновского излучения железа считают среднюю разность скоростей счета, измеренных по рр-каналу с хромовым и марганцевым фильтрами:

$$N_{\text{X,пр}}^{\text{Fe}} = (N''_{\text{пр}} - N'''_{\text{пр}})_{\text{ср}}$$

Интенсивность отраженного β -излучения источника ^{90}Sr от пробы считают среднее значение скорости счета по β -каналу: $N_{\beta, \text{пр}} = (n_{\text{пр}})_{\text{ср}}$.

Если количество исследуемого материала недостаточно для заполнения двух тарелочек, то измерение в рр-канале и в β -канале выполняют последовательно с одной тарелочкой.

Под излучение мишени и бета-источника устанавливают тарелочки с разными пробами. После двухкратных измерений скоростей счета от каждой пробы тарелочки меняют местами. Таким образом осуществляют одновременные измерения двух разных проб последовательно в одном и в другом каналах.

Все измерения интенсивности рентгеновского излучения марганца и железа выполняют в "пике" марганца, то есть, при таком положении дискриминатора, при котором наблюдается максимум характеристического излучения марганца от исходного эталона. Положение пика в процессе анализа контролируют по показаниям соответствующего индикатора прибора от исходного эталона. Изменение показаний свидетельствует о смещении пика. Его возвращают в исходное положение, изменения высокое напряжение или коэффициент усиления.

Измерение партии исследуемых проб начинают и заканчивают измерением эталонных проб.

3. Построение эталонировочных графиков $N_x^{\text{Mn}} = f(C)$, $N_{\beta} = f'(C)$

Эталонировочные графики строят ежедневно по средним результатам измерения N_x^{Mn} и N_{β} от эталонных проб. Координатами служат содержание марганца и интенсивности излучения N_x^{Mn} и N_{β} . Через полученные точки проводят прямую (рис. I,2).

При тщательно подобранном по абсорбционным свойствам эталонном наполнителе для построения эталонировочного графика ур-канала $N_x^{\text{Mn}} = f(C)$ достаточно соединить прямой точку (N_x^{Mn}, C) исходного эталона с точкой разбаланса фильтров $(N_x = \Delta_0, C = 0)$.

При построении эталонировочного графика бета-канала прямую проводят через две точки (N_{β}, C) исходного эталона и наполнителя.

Если в эталонных пробах присутствует железо, то при построении графика $N_{\beta} = f'(C)$ за величину C принимают суммарное содержание марганца и железа: $C_{\text{пр}}^{\Sigma} = C_{\text{пр}}^{\text{Mn}} + \xi_{\beta} C_{\text{пр}}^{\text{Fe}}$

4. Определение содержания марганца и железа

а) по эталонировочным графикам $N_x^{\text{Mn}} = f(C)$ и $N_{\beta} = f'(C)$ находят величины $C_{\text{пр}}^{\Sigma}$, $(C_x^{\text{Fe}} \cdot \xi_x)_{\text{пр}}$ и $C_{\beta \text{ пр}}^{\Sigma}$, соответствующие измеренным от пробы значениям $N_{x \text{ пр}}^{\text{Mn}}$, $N_{x \text{ пр}}^{\text{Fe}}$ и $N_{\beta \text{ пр}}$.

б) На основе величин $C_{\beta \text{ пр}}^{\Sigma}$ и $C_{x \text{ пр}}^{\Sigma} = C_{x \text{ пр}}^{\text{Mn}} + (C_x^{\text{Fe}} \cdot \xi_x)_{\text{пр}}$ по формуле (7) рассчитывают искомое суммарное содержание в пробе марганца и железа $C_{\text{пр}}^{\Sigma}$ в % Mn.

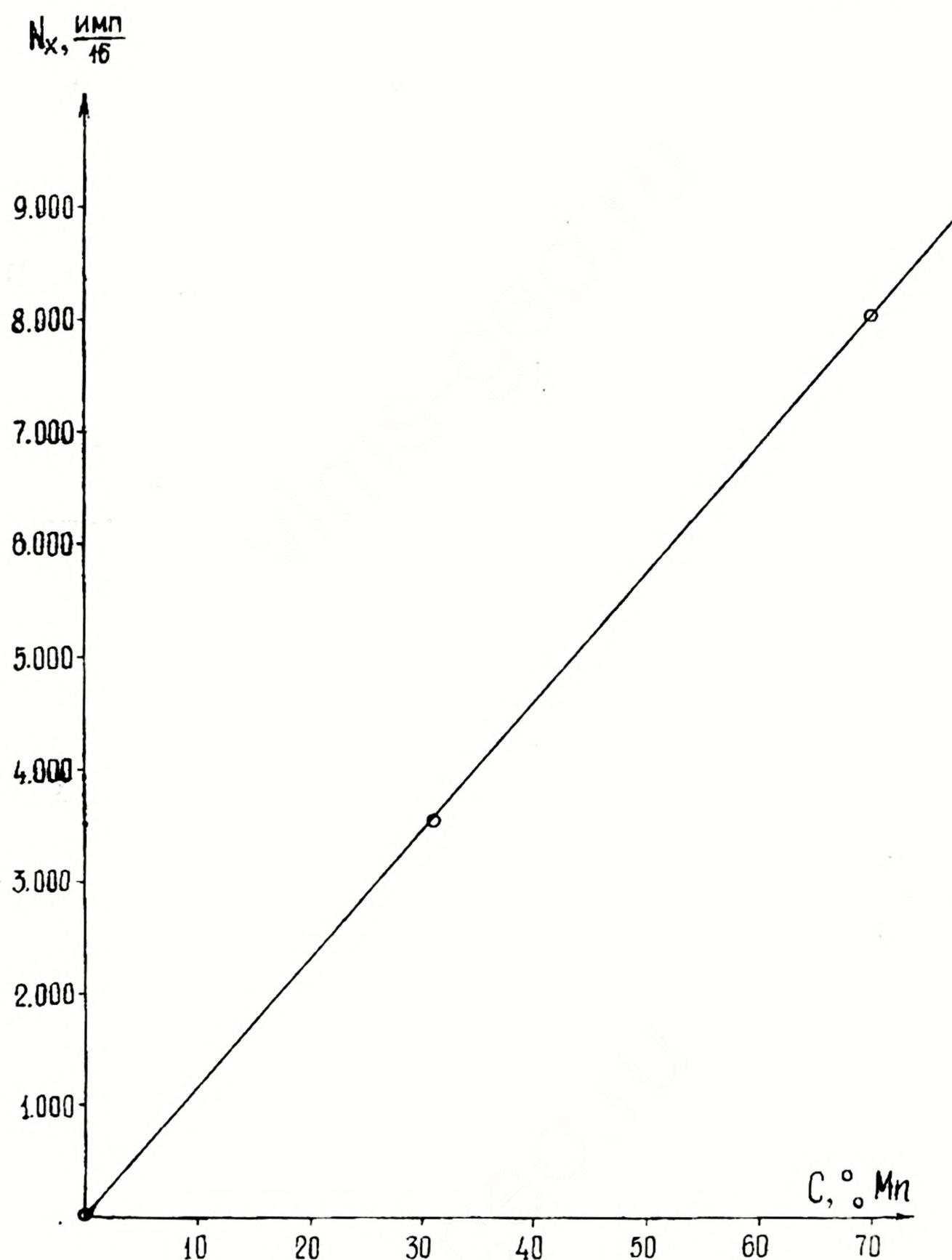


Рис. I. Эталонировочный график pp-канала $N_x = f(C)$

№ 122-ЯФ

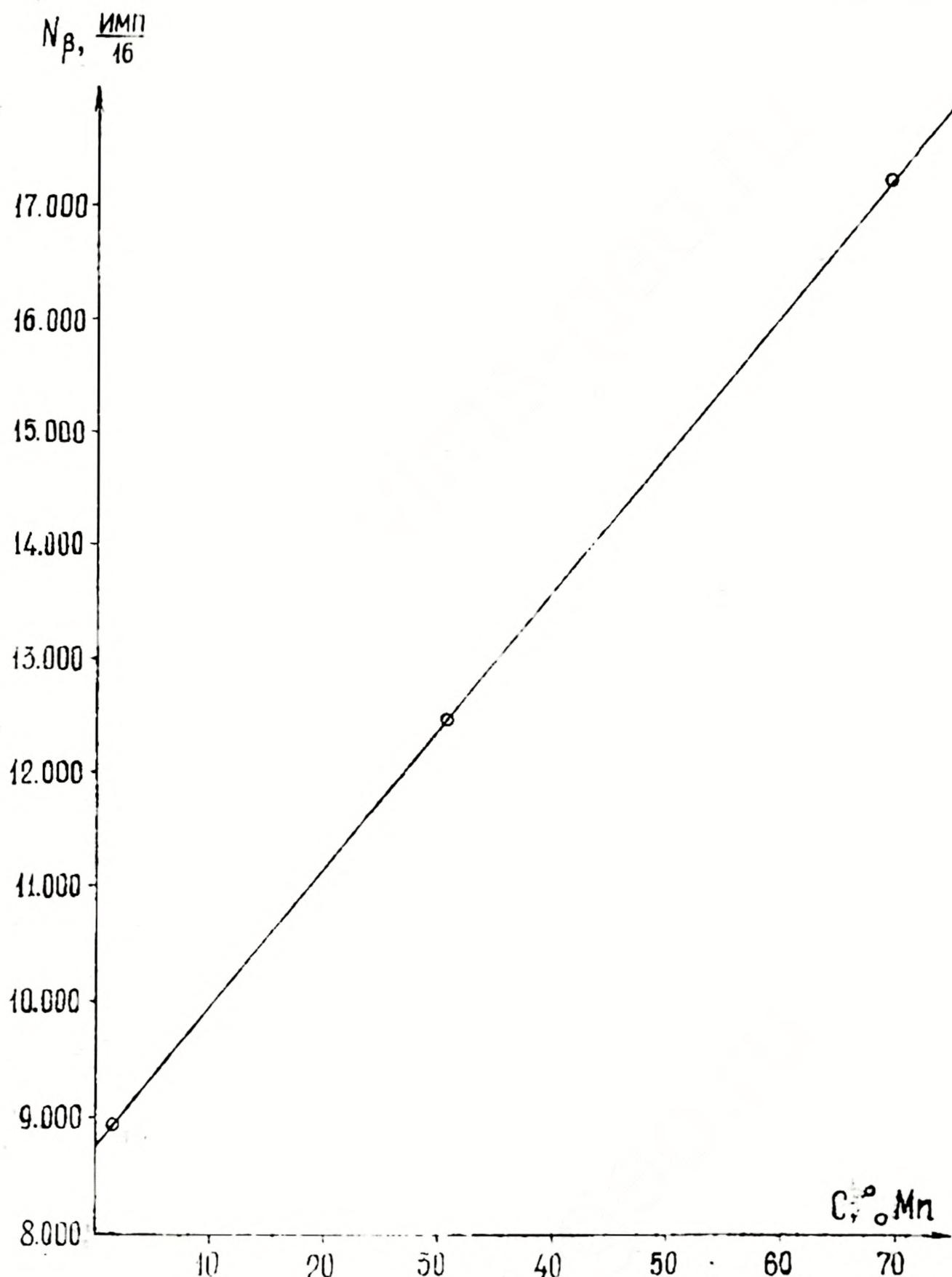


Рис.2. Эталонировочный график бета-канала $N_B = f'(C)$.

Форма записи и пример расчетов при РР определении железа и марганца

Таблица 3

№ пп	№ проб	РР-канал										бета-канал				Результаты расчетов				
		Скорость счета с фильтром (Φ) от двух порций проб ¹⁾				Средненческое значение интенсивности флуоресценции		C_x^{Fe}	C_x^{Mn}	C_x^{Σ}	$(\alpha \xi_x)$	Скорость счета от двух порций проб ²⁾		Среднее	C_x^{Σ}	C_{Fe}^{Σ}	C_{Mn}^{Σ}	$C_{\text{Fe}}^{\Sigma} =$	C_{Mn}^{Σ}	$C_{\text{Fe}}^{\Sigma} =$
		1-я порция	2-я порция	$M_{\text{Fe}} = N'$	$C_{\text{Fe}} = N''$	$M_{\text{Fe}} = N'$	$C_{\text{Fe}} = N''$	$N_x^{\Sigma} =$	N_x^{Σ}	$-C_x^{\text{Fe}} \cdot \xi_x \cdot \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Mn}}}$	C_x^{Fe}	C_x^{Mn}	$\frac{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mn}}}{2}$	$N_{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mn}}}{2}$	$\frac{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mn}}}{2}$	$\frac{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mn}}}{2}$	$\frac{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mn}}}{2}$	$\frac{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mn}}}{2}$		
I	2	8	4	5	6	7	8	9	10	II	I2	. 18	I4	I5	I6	I7	I8	I9		
1. Исходный эт-и (реактив M_2O_3)		10518 2316		10385 2324								17277 17253	17142 17168							
5%, 7% Mn		8002		8011		8006						cp. I7265	I7155	I7210						
2. Норм. эталон 50% Mn		4858 1869		4877 1872								I2512 I2452	I2483 I2487							
0,84% Fe		8484		8500		3492						Cp. I2482	I2460	I2471						
3. Этапоним2 напол- нитель		938 899		941 905		85						8911 8920	8927 8947							
0,5% Mn; 1,43% Fe		84		86								Cp. 8920	8937	8928						
4. Ст-80 в паспорте: 4,15% Mn 14,58% Fe		2071 878	II98 307	2110 906	I204 305	892	306	7,6	2,5	10,1	3,04	Cp. I8747	I8732 I8682	I8732 I8698						
5. Ст-440 паспорте: 47,5% Mn 1,4% Fe		7139 6919 220	6319 1757 5162	7102 6930 172	6920 1755 5175	196	5169	I,55	44,95	46,5	0,0845	Cp. I4711	I4733 I4761	I4733 I4769	I3731	41,1	20,4	5,1	14,7	
6. Реактив Mn_2O_3		10531 10518		10825 10385																
		+ 13		- 10																
7. Реактив Fe_2O_3		8473 8463 +50		3415 3405 +12																
8. Реактив SiO_2		-	824 285 +39	-	800 275 +25															
9. Реактив TiO_2		1063 1052		1064 1070																
		+ 4		- 6																

ПРИМЕЧАНИЕ: 1) В таблице даны результаты измерений на установке "феррит" в кип/16 (без учета коэффициента пересчета прибора I:16) при экспозиции измерений ~ 64 сек.

2) Этапоним2 наполнитель представляет смесь из двух весовых частей кварцевого песка и одной весовой части двууглекислого натрия

3) Значения C_{Fe}^{Σ} рассчитывались при условии, что $\delta = 20$.

в) По найденным для пробы значениям $C_{x\text{ пр}}^{\text{Mn}}$, $(C_x^{\text{Fe}} \cdot \xi_x)_{\text{пр}}$ определяют условное отношение содержания железа к марганцу

$$(\xi_x a)_{\text{пр}} = \frac{(C_x^{\text{Fe}} \cdot \xi_x)_{\text{пр}}}{C_{x\text{ пр}}^{\text{Mn}}}$$

г) На основе величин $\xi_{\text{пр}}$ и $(\xi_x a)_{\text{пр}}$ по формулам (5) и (6) рассчитывают истинное содержание в пробе марганца $C_{\text{пр}}^{\text{Mn}}$ (в % Mn) и железа $C_{\text{пр}}^{\text{Fe}}$ (в % Fe).

Для расчетов достаточно логарифмической линейки.

Техника безопасности

При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности, предусмотренные при работе с радиоактивными источниками. Подробно эти вопросы изложены в инструкции по работе с прибором "Феррит" ³.

Литература

1. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. Изд-во физ.-мат. лит. Москва, 1969.
2. Долгирев Е.И., Николаев В.Н. Прибор для измерения эффективного атомного номера образцов горных пород, руд и минералов. Сб. "Геофизическое приборостроение" вып.14, 1962, МГ и ОН СССР.
3. Инструкция по работе с прибором "Феррит". Москва, ВИМС, 1967.
4. Методические указания по проведению флуоресцентного-рентгено- радиометрического анализа. Методические указания НСАМ № 3. Москва, ВИМС, 1968.
5. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Москва, ВИМС, 1978.
6. Ядерно-физические методы анализа вещества. М., Атомиздат, 1971.
7. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржниловский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, 1978.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 - X № 53 - X}	№ 103 - X
№ 92 - X	№ II3 - X
№ 90 - X	№ II5 - X
№ 9 - ЯФ	№ II6 - ЯФ
№ I3 - X	№ II9 - X

Заказ № 21. II-64637. 12.XI.74г. Тираж 400.

Ротапrint ОЭП ВИМСа

КЛАССИФИКАЦИЯ
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
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 кляровым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
VI.	Анализ рядовых геохимических проб	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
VII.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускается отклонение на 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	