

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ( В И М С )



Научный совет по аналитическим  
методам

Рентгеноспектральные методы

Инструкция № 80-РС

СВИНЕЦ

МОСКВА  
1969

Выписка из приказа ГТК 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 ВНИИСОМ.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВНИИСОМ, 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**

**Рентгеноспектральные методы**  
**Инструкция № 80-РС**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ**  
**РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ**  
**МЕТОДОМ**

**Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья**  
**(ВИМС)**

**МОСКВА, 1969 г.**

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 80 - РС рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория - при содержаниях свинца от 0,05 до 5% и для анализа рядовых геохимических проб - VI категория - при содержаниях свинца от 0,05 до 0,001%.

/ Протокол № 13 от 6 июня 1968 г. /

Председатель НСАМ

В.Г. Сочеванов

Председатель секции рентгено-  
спектральных методов

И.В. Сорокин

Ученый секретарь

Р.С. Фридман

Инструкция № 80-РС рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № 13 от 6 июня 1968 г. / и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 августа 1968 г.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ РЕНТГЕНО-СПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ<sup>х/</sup>

### Сущность метода

Метод рентгеноспектрального определения свинца, предложенный в 1968 г. С.С. Лениным и И.В. Сериковым, основан на измерении интенсивности флуоресцентной  $L_{\beta_{1,2}}$ -линии свинца, возникающей при облучении пробы первичными рентгеновскими лучами, источником которых служит рентгеновская трубка с молибденовым анодом. Применение молибденового анода обеспечивает, во - первых, увеличение интенсивности излучения  $L_{\beta_{1,2}}$ -линии свинца, а во- вторых, вызывает интенсивное некогерентное рассеяние  $K\alpha_1$ -линии молибдена, величина которого зависит от состава проб, что дает возможность внести поправку, чтобы исключить влияние состава. По интенсивности некогерентного рассеяния определяют также интенсивность фона для  $L_{\beta_{1,2}}$ -линии свинца. Это позволяет значительно повысить производительность, а также увеличить точность определений за счет снижения статистической ошибки измерения фона. Свинец определяют по методу измерения в толстых слоях<sup>1,3</sup>.

Содержание свинца рассчитывают по формуле:

$$\% \text{ Pb} = K \frac{I_{L_{\beta_{1,2}}}}{I_H} \quad / \text{ I } /$$

х/ Внесена в ИСАМ рентгеноспектраль и лабораторией ВИРТа, 1968 г.

где  $K$  - коэффициент пропорциональности, экспериментально определяемый по результатам измерения эталона с известным содержанием свинца и рассчитанный по формуле:

$$K = C_{\text{эт}} \left( \frac{J_H}{J_{L\beta_{1,2}}} \right)_{\text{эт}} \quad /2/$$

$J_{L\beta_{1,2}}$  - интенсивность  $L\beta_{1,2}$ -линии свинца в пробе;  
 $J_H$  - интенсивность излучения, некогерентно рассеянного пробой;  
 $\left( \frac{J_H}{J_{L\beta_{1,2}}} \right)$  - отношение интенсивности излучения, некогерентно рассеянного эталоном, к интенсивности  $L\beta_{1,2}$ -линии свинца в эталоне;  
 $C_{\text{эт}}$  - содержание свинца в эталоне, %.

Основными мешающими элементами являются иттрий, стронций и рубидий. Если их содержание в пробе превышает 0,3%, то применять предлагаемый метод нельзя<sup>X</sup>/. В таких случаях пробу предварительно следует разбавить, например, двуокисью кремния так, чтобы содержание мешающих элементов было меньше 0,3%<sup>xx</sup>/. Присутствие в пробах до 1% урана и тория не сказывается на результатах определения свинца.

Метод позволяет определять свинец в геологических порожковых пробах разнообразного вещественного состава при его содержании от 0,001 до 5%<sup>xxx</sup>/. Методика по точности соответствует допустимым расхождениям /см. табл. I/ для содержаний от 5 до 0,05%<sup>xxxx</sup>/.

---

x/ Содержание мешающих элементов может быть оценено по интенсивности -  $K_{\lambda_1}$ -линий этих элементов.

xx/ Это, конечно, приведет к уменьшению чувствительности определения свинца.

xxx/ При содержании более 5% свинца пробу необходимо разбавить, что вызовет уменьшение точности определения.

xxxx/ По опыту работы авторов метода действительные расхождения приблизительно в два раза меньше допустимых.

Для содержаний от 0,05 до 0,001% расхождения между параллельными определениями / по данным авторов метода / не превышают 30% по отношению к среднему.

Таблица I.

Допустимые расхождения между параллельными определениями <sup>2</sup>

Содержание свинца, %	Допустимые расхождения, отн. %.
1,0 - 10	10 - 3
0,5 - 1,0	15 - 10
0,05 - 0,5	30 - 15

#### Реактивы и материалы

1. Стандартные образцы / или эталоны /. Стандартные образцы нужны для расчета коэффициента пропорциональности и для построения поправочного графика. В качестве таких материалов следует использовать горные породы с различным точно установленным содержанием свинца. Диапазон содержания свинца в эталонах должен быть в два-три раза больше, чем содержания его, ожидаемые в пробах. Эталоны должны быть проверены спектральным методом на отсутствие мешающих элементов .

2. Пустые пробы для разбавления: окись цинка, углекислый кальций, окись кремния, окись магния, борная кислота.

#### Аппаратура и принадлежности.

1. Рентгеновский спектрометр ФРС-2 / АРС-13/, уком - плексированный молибденовой рентгеновской трубкой .

2. Тарелочки для проб глубиной 4 мм, диаметром 20 мм, с толщиной стенок 0,5 мм, изготовленные из алюминия, бронзы или стали.

3. Держатель для тарелочки / рис. I /<sup>х/</sup>
4. Ступка агатовая или яшмовая<sup>xx/</sup>
5. Весы аналитические.

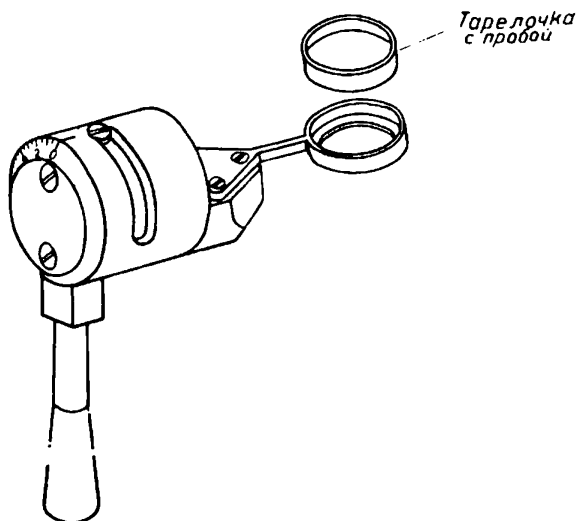


Рис. I.  
Держатель для проб.

<sup>х/</sup> Переделывают соответствующим образом держатель, входящий в комплект спектрометров, выпускавшихся до 1967 г.

<sup>xx/</sup> Рекомендуется использовать механическую ступку типа СМЕМ.



### Ход определения.

Подготовка образцов. Пробу, растертую не менее чем до 200 меш, насыпают в тарелочку с некоторым избытком, прижимают стеклом и сглаживают поверхность на уровне бортиков тарелочки. Пробу уплотняют для того, чтобы она не просыпалась при установке тарелочки в держатель. Для наполнения тарелочки требуется приблизительно 2 г материала.

Подготовка аппаратуры. Ширина щели перед счетчиком должна быть равна 0,15 мм, напряжение на трубке - 46-50 кВ, сила тока трубки - 60-70 мА. Ширина окна дифференциального амплитудного дискриминатора должна быть приблизительно равна ширине спектральной линии на половине ординаты максимума ее интенсивности. Например, возможен следующий режим работы: коэффициент усиления - 500, порог дискриминации - 35 в, ширина окна - 20 в, высокое напряжение для питания фотоумножителя такое, чтобы интенсивность излучения от контрольного эталона была максимальной. Включать аппаратуру следует за 30 мин. до начала измерений / для установления теплового режима прибора /.

Построение графика зависимости интенсивности излучения фона от интенсивности некогерентного рассеяния  $K_{\alpha_1}$ -линии молибдена. Чтобы найти интенсивность излучения фона  $I_{\phi}$  на месте  $L_{\beta_{1,2}}$ -линии свинца по величине интенсивности некогерентного рассеяния  $K_{\alpha_1}$ -линии молибдена, следует построить график зависимости  $I_{\phi} = f(I_H)$ .

График / рис.2 / строят по результатам измерений пустых проб различного вещественного состава / например, смесь окиси цинка с окисью магния, углекислый кальций, окись кремния и т.д. /

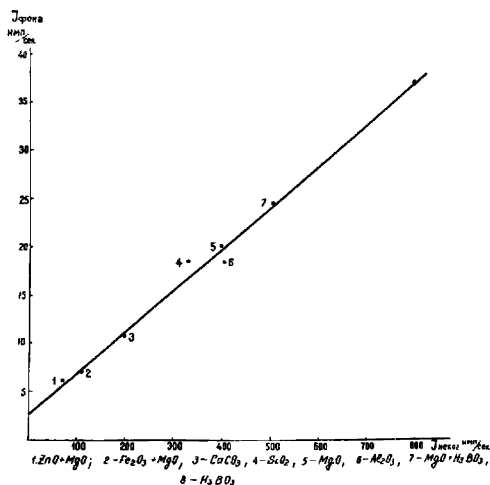


Рис.2. График зависимости интенсивности излучения фона от интенсивности некогерентного рассеяния K-линии молибдена.

Порядок и условия измерений. Щель спектрометра уста - навливают на  $L_{\beta_{1,2}}$ -линию свинца, длина волны которой равна 980 ХЕ. Тарелочку с пробой, вставленную в держатель, поме - щают под пучок первичного рентгеновского излучения. Угол между поверхностью пробы и горизонтальной плоскостью при всех измерениях должен быть постоянным /  $35 - 45^\circ$  /. Из - меряют суммарную интенсивность линии свинца и фона /  $I = I_{L_{\beta_{1,2}}} + I_{\text{ф}}$  / два - три раза, каждый раз по 10 секунд, и берут среднюю величину. Если содержание свинца в пробах меньше 0,01%, то измеряют один раз в течение 100 секунд. Таким образом измеряют интенсивность  $L_{\beta_{1,2}}$ -линии свинца во всех пробах серии, состоящей из 10-20 образцов. Для оп - ределения коэффициента К / формула 2 / в начале и в конце каждой серии измеряют интенсивность линии свинца в эталоне. Затем щель спектрометра переводят на длину волны 731 ХЕ / на место некогерентно рассеянной  $K_{\lambda_1}$ -линии молибдена/,

а дискриминатор ставят в интегральный режим работы. Изменяют два раза по 10 секунд интенсивность некогерентного рассеяния  $J_H$  как для эталона, так и для проб.

Вычисление результатов анализа. По измеренным значениям  $J_H$  для анализируемой пробы графически находят величину интенсивности излучения  $J_F$ . Чтобы найти истинное значение интенсивности  $L_{\beta_{1,2}}$  - линии свинца, из суммарной интенсивности вычитают найденное значение интенсивности фона:

$$J_{L_{\beta_{1,2}}} = J - J_F$$

Содержание свинца в пробе вычисляют по формуле 1.

Если найденное содержание свинца в пробе составляет более 0,5%, то по поправочному графику / рис.3 / вводят поправку на нарушение прямой пропорциональности между интенсивностью  $L_{\beta_{1,2}}$  -линии свинца и его концентрацией. Чтобы построить этот график, определяют описываемым методом содержание свинца в контрольных образцах, фактическое содержание которого в них известно. По оси ординат откладывают най -

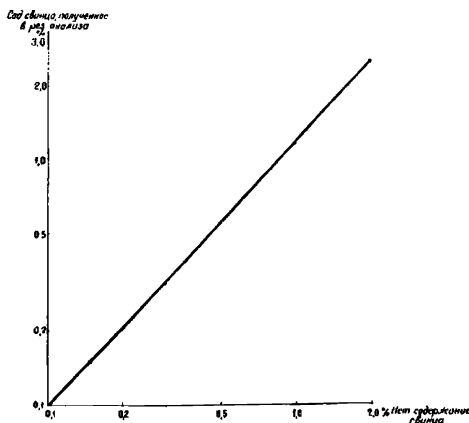


Рис. 3.

График для введения поправок в результаты определения.

денное содержание, по оси абсцисс - истинное. Отсчитывая по оси ординат этого графика найденное в пробе содержание свинца, находят на оси абсцисс соответствующее ему правильное содержание.

Результаты измерений рекомендуется записывать в журнал / табл. 2 /.

Таблица 2.

## Форма журнала

№ пп	№ проб	$\lambda = 981 \text{ КЭ}$ имп/сек.		$\lambda = 731 \text{ КЭ}$ имп/сек.		$\Sigma \phi$ имп./сек.	$\Sigma L_{e12}$ имп./сек.	С най- ден- ное %	С ис- прав- лен- ное %
		отдель- ные замеры	сред- нее	отдель- ные за- меры	сред- нее				

## Техника безопасности.

При работе с рентгеновской установкой необходимо руководствоваться правилами работы с рентгеновскими аппаратами<sup>4</sup>. При работе с радиоактивными пробами необходимо соблюдать правила и нормы работы с радиоактивными изотопами<sup>5</sup>.

## Литература

1. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. Госиздат физ-мат. литературы. Москва, 1959 г.
2. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960 г. и изменения и дополнения к ней, 1962 г.
3. Либхафски Х.А. и др. Применение поглощения и испускания рентгеновских лучей. Москва, Металлургиздат, 1964 г.
4. Правила устройства и эксплуатации рентгеновских кабинетов и аппаратов, утв. Госсанинспекцией СССР 11 мая 1961 г. Справочник по технике безопасности и производственной санитарии, т. 3, Ленинград, 1963 г.

5. Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. Госатомиздат, Москва, 1960 г. Правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений при поисках и разведке полезных ископаемых. Госгеолтехиздат. Москва, 1962 г.

---

Сдано в печать 18/УП-68г. Подп. к печ. 9/ХП-68  
Л58633 Заказ 77 Тираж 400 экз.

---

Опытно-экспериментальное предприятие : Са

**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
IV.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
V.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины 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	