

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



Научный совет по аналитическим
методам

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ИНСТРУКЦИЯ № 9-ЯФ

ОЛОВО

М О С К В А - 1965 г.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Ядерно-физические методы
Инструкция № 9 - ЯФ

Ф Л У О Р Е С Ц Е Н Т Н Ы Й
Р Е Н Т Г Е Н О - Р А Д И О М Е Т Р И Ч Е С К И Й
М Е Т О Д О П Р Е Д Е Л Е Н И Я О Л О В А

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального
сырья (В И М С)

Москва, 1965 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964
инструкция № 9 - ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным Советом
по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб.
(протокол № I от 25.XП.64 г.)

Председатель
Председатель секции
ядерно-физических методов
Ученый секретарь

В.Г.Сочеванов
А.Л.Якубович
Р.С.Фридман

Инструкция № 9 - ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № I от 25.ХП. 1964 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1/УШ-65 г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА^{X/}

Сущность метода

Флуоресцентный рентгенорадиометрический метод анализа основан на возбуждении характеристического рентгеновского излучения пробы радиоактивным источником туллий-170 и на последующей регистрации этого излучения с помощью сцинтилляционного спектрометра (I,3,4,5). Анализ ведется, как правило, по К-линиям рентгеновского излучения определяемого элемента. Эти линии отделяются от линий излучения других присутствующих в пробе элементов с помощью дифференциальных фильтров.

Для выполнения анализа используют выпускаемый промышленностью рентгено-радиометрический анализатор, применительно к которому и составлена настоящая инструкция.

Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ может проводиться по методике измерений в "тонких" слоях, в насыщенных слоях, по методике двухслойных измерений, с дифференциальными фильтрами или без них.

Предлагаемая в настоящей инструкции методика измерений в "тонких" слоях с дифференциальными фильтрами хотя и проигрывает несколько по чувствительности, но является наиболее универсальной, так как при этом сводится до минимума влияние вещественного состава пробы.

Флуоресцентный рентгенорадиометрический метод при измерениях в "тонких" слоях (поверхностная плотность пробы 10 мкг/см^2) с использованием дифференциальных фильтров применим для анализа порошковых проб руд, минералов, горных пород и продуктов обогащения в условиях полевых и стационарных лабораторий при содержании олова от 0,02% до его содержания в чистом касситерите (79,8 %).

X/ Внесена в НСАМ ЦД Производственного Госгеолкома Киргизской ССР, 1964 г.

Аналитическая линия олова ($E_{K\alpha Sn} \approx 25 \text{ КэВ}$) лежит в области энергий, в которую не попадают линии L - серии даже самых тяжелых элементов. Единственный мешающий элемент при определениях олова-серебро, которое не является сопутствующим олову элементом. При этом содержание приблизительно 4,7% Ag эквивалентно 1% Sn. Очевидно, ошибка, вызываемая наличием в пробе серебра, возможна лишь в очень редких случаях, поэтому настоящая инструкция не предусматривает введения поправок на мешающее влияние серебра.

Допустимые расхождения ^{X/} Таблица I

Содержание олова, %	Допустимые расхождения, отн. %
I - 5	10 - 6
0,25- I	15 - 10
0,05 - 0,25	30 - 15

Реактивы и материалы

I. Ацетон.

2. Цапон-лак, раствор. Фотопленку без эмульсии растворяют в ацетоне. Консистенция лака должна быть такой, чтобы фильтровальная бумага, смазанная лаком, при высыхании не корсилась.

3. Эталоны и "пустые" пробы. Приготавливают таким же способом, как и определяемые пробы (см. раздел "ход анализа").

В качестве эталона может быть использована проба, типичная по составу для данного объекта исследований, содержание олова в которой тщательно и многократно определялось химическим методом.

Эталон может быть также приготовлен путем добавления известного количества чистого соединения олова в пробу, не содержащую олова, но типичную по составу вмещающих пород. При анализе проб с концентрацией олова до 10% применяют эталон с содержанием 5-10% олова, а при анализе проб с более высокими концентрациями - с содержанием 15-20% олова.

^{X/} Изменения и дополнения к "Временной инструкции по внутри-лабораторному контролю МГ и ОН СССР", 1962 г.

Пустая проба служит для определения фона при анализе. В качестве таковой берется проба, не содержащая олова, состав которой подобен составу вмещающих пород анализируемых проб. Если состав анализируемой пробы не известен, в качестве пустой пробы используют тонко растертый кварцевый песок. В этом случае нижний предел определяемого содержания олова увеличивается до 0,05%.

Аппаратура

1. Прибор "Минерал-2" (РАП-8) в комплектации, выпускаемой заводом Источник излучения - радиоактивный изотоп Тулий-170 активностью 0,02-0,1 г. экв. Ra.

2. Аналитические или торсионные весы.

Ход анализа

А. Подготовка проб к анализу

На дно специального стакана (2) укладывают 20-30 кружков фильтровальной бумаги, затем в стакан вставляют вкладыш.

Навеску 28-32 мг тонко истертой пробы (-200 меш), взятую с точностью до 0,1-0,2 мг на аналитических или торсионных весах, высыпает через отверстие вкладыша в стакан и наливает 4-5 мл ацетона. Вкладыш сверху закрывают крышкой. Так как крышка может быть загрязнена остатками предыдущей пробы, между ней и вкладышем прокладывают кальку. Стакан с содержимым несколько раз встряхивают и устанавливают на ровную горизонтальную площадку, чтобы проба осела равномерным слоем на фильтровальной бумаге. После того как ацетон впитается в фильтровальную бумагу (1-2 мин), верхний кружок с осевшей на нем пробой вынимают из стакана, помещают на ровную поверхность и смачивают пробу 3-4 каплями жидкого цапон-лака. После высыхания (2-3 мин) проба готова к измерению. При плохом закреплении пробы на фильтровальной бумаге (проба осыпается) надо использовать более густой цапон-лак. Если фильтровальная бумага с пробой после высыхания коробится, то цапон-лак делает более жидким, разбавляя его ацетоном^{х/}.

х/При работе по подготовке проб должны быть учтены требования техники безопасности при использовании ацетона.

Б. Подготовка прибора к работе.

Прибор после включения должен прогреться не менее 20 минут, после чего контролируют напряжение питания (стрелка микроамперметра должна стоять на красной риске шкалы).

Для проверки работы пересчетных д. ад переключатель "контроль и работа" устанавливает в положение "К" : при этом на счетчик поступает импульсы, и если пересчетная схема работает нормально, можно начинать измерения.

При анализе проб переключатель устанавливается в положение "работа".

Подготовленную пробу или соответствующий эталон помещают в прободержатель и устанавливают в датчик прибора для облучения, после чего выбирают положение порога дискриминатора. Ориентировочно положение дискриминатора определяют по максимальному значению скорости счета без фильтров; более точно порог дискриминатора устанавливают по максимальному значению разности скоростей счета с серебряным и палладиевым фильтрами.

Расстояние между источником и пробой должно быть такое, чтобы скорость счета при измерении с любым из фильтров не превышала 250-300 тыс. импульсов в минуту. При больших скоростях счета возможна перегрузка прибора (просчет импульсов), что может привести к искажению результатов рентгенорадиометрического анализа. Для уменьшения измеряемых скоростей счета источник отодвигается от пробы.

В. Проведение анализа

Для определения олова в пробах применяют палладиевый и серебряный фильтры, которыми комплектуется прибор "Минерал-2"; поверхностная плотность фильтров - 67 мг/см².

Скорость счета для пробы, эталона и чистого наполнителя (пробы, не содержащей олова) измеряют по одной минуте дважды с каждым фильтром при постоянном расстоянии от источника до пробы и берут среднее значение измерений для каждого фильтра.

В датчик прибора устанавливают чистый наполнитель и измеряют скорость счета с серебряным, а затем палладиевым фильтрами. Вычисляют разность скорости счета " Δ_0 " между зна-

чениями, полученными с серебряным и палладиевым фильтрами. Далее определяют разность скоростей счета соответственно для эталона и пробы. Все измерения выполняют с точностью до десятков импульсов.

Вычисление результатов анализа. Содержание олова вычисляют по формуле:

$$C = K \frac{\Delta - \Delta_0}{m}$$

где: C - искомое содержание олова, %;

Δ и Δ_0 - средние величины разностей скоростей счета, полученных с каждым из фильтров соответственно для пробы и наполнителя;

m - вес пробы, мг;

K - коэффициент пропорциональности, определяемый по измерениям пробы с известным содержанием олова (эталон)

$$K = \frac{C_{\text{эт.}} \cdot m_{\text{эт.}}}{\Delta_{\text{эт}} - \Delta_0}$$

Таблица 2

Форма записи данных и пример расчета результатов анализа

№ к. проб	Вес в мг	Скорость счета импульсов с фильтрами (ты- сяч в минуту)		$\Delta =$ - Ag-Pd	Δ средн.	$\Delta_{\text{ср.}} - \Delta_0$	C % Sn
		Ag	Pd				
Эталон Sn = 7,8	29,4	220,4 221,0	101,9 102,0	119,1 119,0	119,0	118,5	7,8
Наполни- тель	30,2	27,85 27,90	27,42 27,50	0,43 0,40	$\Delta_0 = 0,42$	-	0,0
234	28,5	45,16 45,00	35,10 35,30	10,06 9,70	9,88	9,39	0,64
235	31,2	165,3 164,7	94,2 94,0	71,1 70,7	70,9	70,4	4,38
Эталон Sn = 7,8%	29,4	223,2 222,8	102,2 102,0	121,0 120,8	120,9	120,4	7,8
Наполни- тель	30,2	28,00 28,13	27,50 27,61	0,50 0,62	$\Delta_0 = 0,56$	-	0,0

Пример расчета:

$$\Delta_0 = \frac{\Delta_0 + \Delta_0''}{2} = \frac{0,42 + 0,56}{2} = 0,49 \quad \Delta_{эт} - \Delta_0 = \frac{118,5 + 120,4}{2} = 119,4$$

$$K = \frac{C_{эт.} \cdot \Delta_{эт}}{\Delta_{эт} - \Delta_0} = \frac{7,8 \cdot 29,4}{119,4} = 1,92$$

$$\text{проба 234 } C = K \frac{\Delta - \Delta_0}{\Delta} = 1,92 \frac{9,39}{28,5} = 0,64\% \text{ Zn}$$

$$\text{проба 235 } C = K \frac{\Delta - \Delta_0}{\Delta} = 1,92 \frac{70,41}{31,2} = 4,83\% \text{ Zn}$$

Разности скоростей счета (Δ_0 и $\Delta_{эт}$) чистого наполнителя и эталона определяют через каждые 1-1,5 часа и при расчете берут средние значения коэффициента эталонирования "К" и величины Δ_0 для данного интервала времени. Форма записи и пример расчета приведены в таблице 2.

Для расчетов достаточно пользоваться логарифмической линейкой.

Литература

1. Залесский В.Ю. Материалы УИ совещания работников лабораторий геологических организаций, 1961 г.

2. Якубович А.Л. Ускоренный анализ минерального сырья с применением сцинтилляционной аппаратуры. Госатомиздат, 1963.

3. Якубович А.Л., Залесский В.Ю. Заводская лаборатория № 6, 1961 г.

4. Якубович А.Л., Залесский В.Ю. Труды Рижского Всесоюзного совещания по применению радиоактивных изотопов в народном хозяйстве. т.4, Москва 1961 г.

Подписано к печати 27.IX.65г.
Заказ 181 Уч.изд.л.0,4 1163651 Тираж 300

Ротапринт ВНИИС

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 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.

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	