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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы
Инструкция № 192-ЯФ

СЕРЕБРО

Москва
1982

gost.e-ecolog.ru

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 ана 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 электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Ядерно-физические методы
Инструкция № 192-ЯФ

Согласовано
Зам. начальника
Технического управления
Мингео 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 Мингео СССР № 496 от 29.X.76 инструкция № 192-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 36 от 14.I.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 Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 36 от 14.I.81) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I марта 1982 г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ*)

Сущность метода

Серебро определяют флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом[3] по интенсивности K_{α}-линии характеристического излучения, возбуждаемого с помощью радиоизотопного источника 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 поверхностной плотностью 2,5 г/см^2 с помощью полупроводникового Si(Li) - детектора в пяти участках спектра, соответствующих характеристическому изучению серебра (K_{α}= 22,2кэВ), кадмия (K_{α}=23,2 кэВ), сурьмы (K_{α}=26,4 кэВ), бария (K_{α}= 32,2 кэВ) и некогерентно рассеянного излучения источника Am-241.

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

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

---

*) Внесено в НСАМ лабораторией рентгенорадиометрического анализа Кайраккумской геологоразведочной экспедиции Управления геологии Тадж.ССР и лабораторией ядерно-физических методов ИМГРЭ.

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:

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

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

3 - $C(Ag) = f[\eta(Ag); \eta(Ba)]$ 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_β - излучение которых попадает в область аналитического пика серебра: I% рутения эквивалентен приблизительно 0,I% Ag, I% родия - приблизительно 0,I5% Ag.

Методика рекомендуется для определения серебра при его содержании от 0,00I% до 0,I% в породах и рудах, в которых содержится не более I0% (в сумме) цинка, свинца, меди и железа, не более I5% бария и не более 2% сурьмы. Соотношение содержаний кадмия и серебра должно составлять не более I0:I.

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

Таблица I

Допустимые расхождения ($Д_{доп}$), фактические расхождения ($Д_{эксп}$) и запас точности (z)

Содержание серебра, %	$Д_{доп}$, отн. %	$Д_{эксп}$, отн. %	z
0,05 - 0,099	7	3,4	2,1
0,02 - 0,049	I4	6,4	2,2
0,0I - 0,0I9	20	9,0	2,2
0,005 - 0,0099	25	I0,4	2,4
0,002 - 0,0049	34	I5,4	2,2
0,00I - 0,00I9	42	28,6	I,5

Реактивы и материалы

I. Нитрат серебра $AgNO_3$, х.ч.
2. Окись бария BaO, х.ч.
3. Окись кадмия CdO , х.ч.
4. Окись сурьмы Sb_2O_3 , х.ч.
5. Кварцевый песок SiO_2, х.ч.

Все реактивы используются для приготовления искусственных смесей.

Аппаратура и оборудование

А. Выпускаемое промышленностью

I. Блок детектирования с полупроводниковым Si(Li) - детектором типа БДРК.

2. Комплект спектрометрической аппаратуры типа УИ-35-0I или "Лангур".

3. Многоканальный амплитудный анализатор типа АИ-256, АИ-I024 или LP-4840 "Нокия".

4. Один или два радиоизотопных источника Am-241 активностью до 8.10^9 Бк.

5. Электронновычислительная машина "Искра-122".

Б. Специально изготовляемое

1. Блок возбуждения (рис. 1). 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.

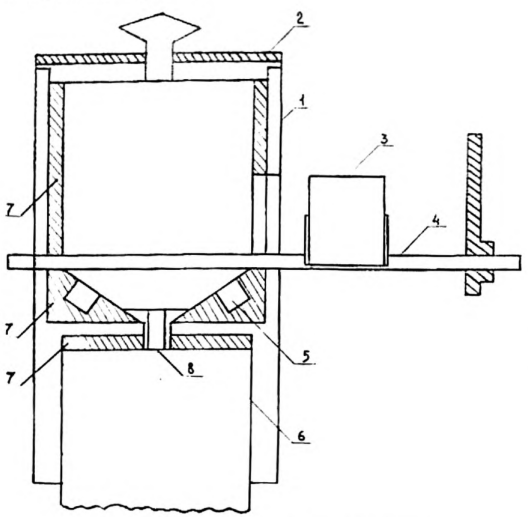


Рис.1. Блок возбуждения. 1,2,7 – радиационная защита; 3 – кювета с пробой; 4 – салазки для подачи пробы; 5 – источники возбуждающего излучения; 6 – блок детектирования; 8 – входное окно детектора.

Ход анализа

1. 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
I0	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 номограмм

Для построения номограммы 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 2I,7-22,7 кэВ, для кадмия 22,7-23,7 кэВ, для сурьмы 25,9-26,9 кэВ, для бария 3I,2-33,2 кэВ, для некогерентно рассеянного излучения 49-5I кэВ.

По результатам измерений рассчитывают для каждой пробы пару аналитических параметров η : 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 $\eta(Ba)=const$.

На рис. 2-4 приведены номограммы $C(Ag)=f[\eta(Ag);\eta(Cd)]$ и $C(Ag)=f[\eta(Ag);\eta(Ba)]$.

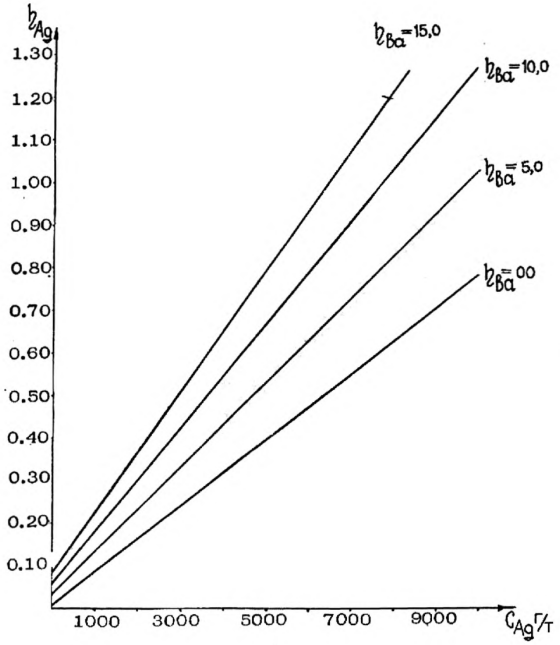


Рис.2. Номограмма для учета влияния бария $C(Ag) \leq 10000$ г/т.

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.

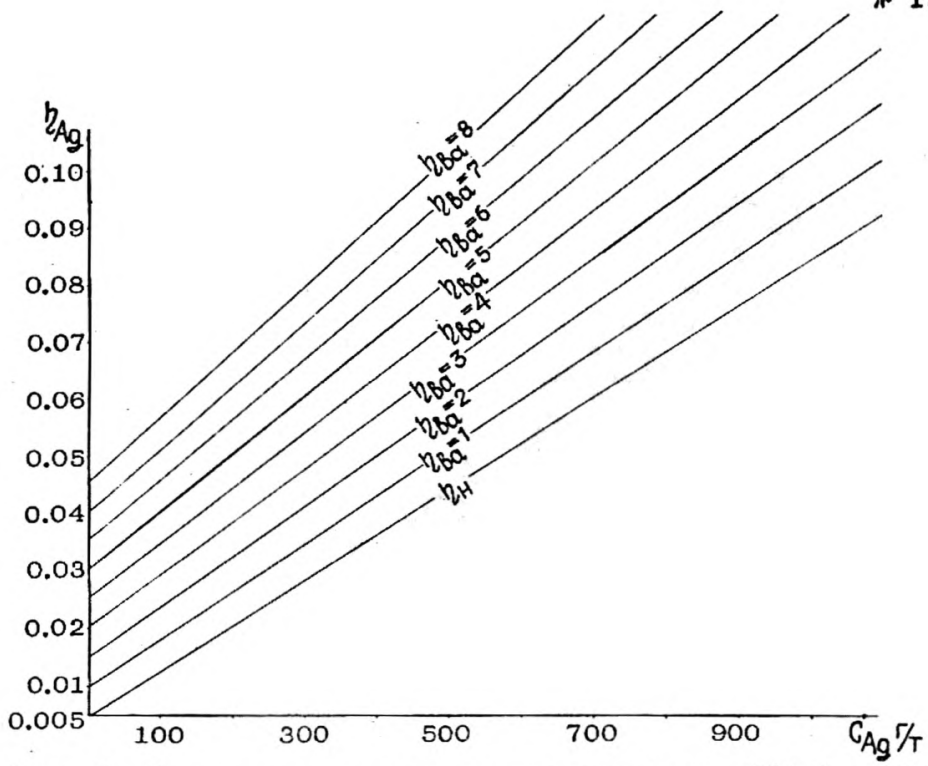


Рис. 3. Номограмма для учета влияния бария C(Ag) ≤ 1000 г/т.

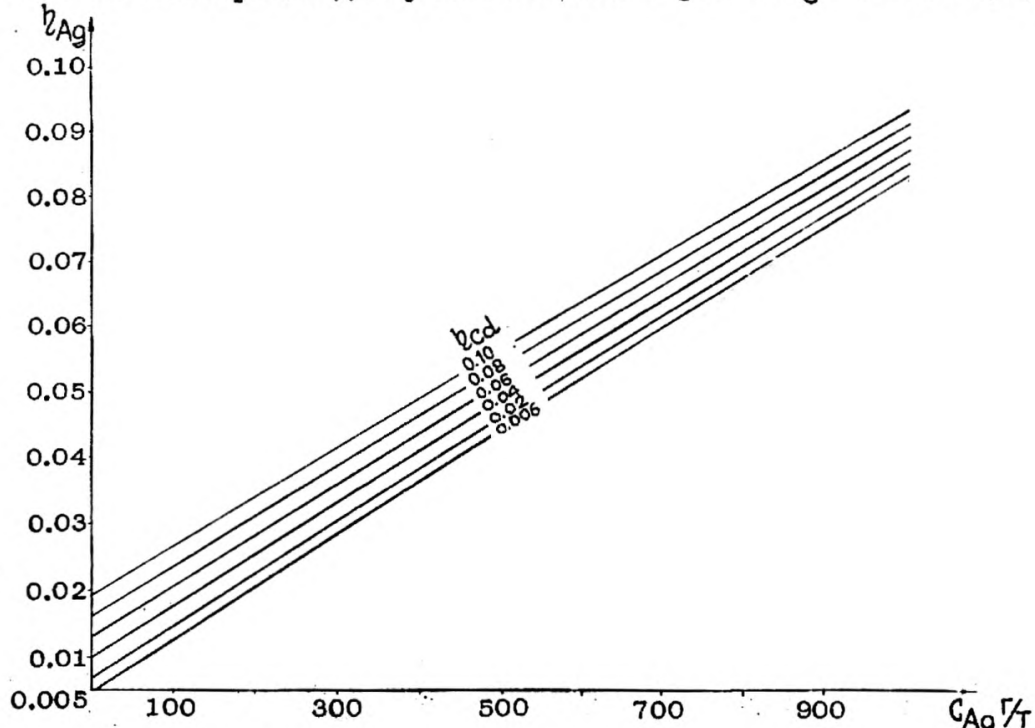


Рис. 4. Номограмма для учета влияния кадмия.

Рассчитывают аналитические параметры η(Ag), η(Cd), η(Sb), η(Ba) и записывают их в журнал (табл. 3).

Таблица 3

Форма записи результатов в журнале

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

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

При содержании сурьмы C(Sb)<0,2-0,3% серебро определяют по номограмме $C(Ag) = f[\eta(Ag)_{испр.}; \eta(Ba)]$. Находят точку пересечения горизонтальной линии, соответствующей значению $\eta(Ag)_{испр.}$, с линией номограммы, соответствующей величине η(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 $C(Ag) = f[\eta(Ag)_{испр.}; \eta(Sb)]$.

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

Техника безопасности

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

гими источниками ионизирующего излученья[2], а также инструкцией по эксплуатации блока детектирования БДРК и анализирующей аппаратуры.

Литература

I. 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	№ I03-Х
№ 92-Х	№ II3-Х
№ 90-Х	№ II5-Х
№ 9-ЯФ	№ II6-ЯФ
№ I3-Х	№ II9-Х
№ I07-С	№ I4I-С
№ 8-С	№ I50-С
№ 95-ЯФ	№ I58-ЯФ
№ 69-Х	№ I63-Х
№ 78-Х	№ I74-Х
№ I02-С	№ I77-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

ВИЕСИМС
Научным советом по аналитическим методам
I.XII.1974 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии
25 декабря 1974 г. Н.П.ЛАВЕРОВ

К 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 внутрилабораторного контроля[x] (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±I,50%	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IV	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
V	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
VI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
VII	Полуколичественный анализ	Воспроизводимость определения 4-I0 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%	
VIII	Качественный анализ	Точность определения не нормируется	

Количественные методы анализа

x) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВИМС, 1975г.

gost.e-ecolog.ru