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



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 167-ЯФ

МЕДЬ И ЖЕЛЕЗО

Москва
1979

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 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 № 167-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В МЕДНО КОЛЧЕДАННЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва, 1979

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. инструкция № I67-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - Ш категория

/ Протокол № 3I от I.П.78 г./

Председатель НСАМ Г.В.Остроумов

Председатель секции
ядерно-физических методов А.Л.Якубович

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № I67-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам /протокол № 3I от I.II.78 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с I октября 1979 г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В МЕДНО-КОЛЧЕДАННЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ x/

Сущность метода

Медь и железо определяют флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом[2,7] с помощью рентгенорадиометрического анализатора " Феррит" или другого аналогичного прибора, имеющего γ- и β-каналы для регистрации характеристического излучения меди и обратно рассеянного β-излучения от анализируемой пробы.

Характеристическое излучение меди /$K_{\alpha_{1,2}}$-линии, E=8,04 кэв/ возбуждается двухступенчатым способом с помощью радиоактивного источника тулий-I70 /активностью 0,5-0,2 г/экв. Ra/ с промежуточной мишенью из кадмия. Характеристическое излучение меди регистрируется пропорциональным счетчиком СИ-6Р с применением дифференциальных фильтров из кобальта и никеля.

Для получения обратно рассеянного β-излучения используется радиоактивный источник стронций-90 / Бис-I активностью 5 мкюри/. Обратно рассеянное излучение регистрируется двумя газоразрядными счетчиками СБТ-II.

В настоящей методике, разработанной О.М.Мдивнишвили и Г.Г.Туркадзе[6], одновременно определяются медь и железо в по-

x/ Внесена в НСАМ лабораторией физико-химических методов анализа КИМСа.

рошковых пробах медно-колчеданных руд и продуктов их обогащения[6]. Крупность зерна должна быть не более 0,076 мм /200 меш/. Медь и железо определяют в насыщенных слоях проб с поверхностной плотностью $\geq 0{,}5$ г/см^2.

Содержание меди определяют по формуле

$$C = C_\gamma \tilde{C}, \text{ где}$$

C_γ – содержание меди, найденное без учета влияния вещественного состава проб по предварительно построенному градуировочному графику / рис. I/;

$\tilde{C}$ – поправочный коэффициент для учета влияния вещественного состава проб, который находят по номограмме / рис. 2/, зная величину C_γ и эффективный номер / $\bar{z}$ / пробы /рис.3/.

Содержание железа определяют по предварительно найденной зависимости $C_{Fe} = f(\tilde{C})$ / рис. 4/.

Определению меди и железа мешают элементы с атомными номерами $z > 29$ / цинк, барий, свинец и др./.

Настоящая методика рекомендуется для определения от 0,I до 30% меди и от 3 до 45% железа в медно-колчеданных рудах и в продуктах их обогащения.

В табл.I даны допустимые расхождения между повторными определениями меди[3] /$Д_{доп}$/, расхождения, полученные авторами инструкции / $Д_{эксп}$/, и запас точности/ $Д_{доп}/Д_{эксп}$ /.

Таблица I

Допустимые[3] и фактические расхождения при определении меди

Содержание меди %	Допустимые расхождения % отн./$Д_{доп}$/	Фактические расхождения % отн./$Д_{эксп}$/	Запас точности /$Д_{доп}/Д_{эксп}$ /
20-29,99	-	I,9	-
I0-I0,99	-	2,2	-
5-9,99	6,0	3,9	I,5
2-4,99	I0	8,4	I,2
I-I,99	I4	7,6	I,8
0,5-0,99	20	I5,7	I,3
0,2-0,499	30	I7	I,8
0,I-0,I99	40	23	I,7

В табл.2 приведены аналогичные данные для железа.

В каждом интервале концентраций меди анализировалось от 8 до 17 проб, железа – от 8 до 20 проб.

Таблица 2

Допустимые[2] и фактические расхождения при определении железа

Содержание железа %	Допустимые расхождения % отн./$Д_{доп}$/	Фактические расхождения, % отн. /$Д_{эксп}$/	Запас точности: /$Д_{доп}/Д_{эксп}$/
40–49,99	4,0	3,0	1,3
30–39,99	5,0	3,5	1,4
20–29,99	6,5	2,7	2,4
10–19,99	8,0	5,6	1,4
5– 9,99	12	5,0	2,4
2 – 4,99	18	—	—

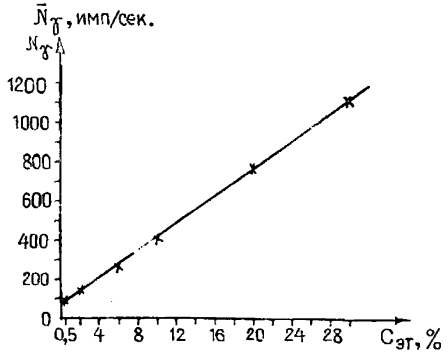

Рис. 1. График зависимости интенсивности характеристического излучения меди от ее концентрации в эталонных пробах.

Реактивы и материалы

1. Окись кобальта, х.ч.
2. Окись никеля, х.ч.
3. Окись цинка, х.ч.
4. Кварц природный /SiO_2/.
5. Пирит, мономинерал /FeS_2/.
6. Халькопирит, мономинерал /$CuFeS_2$/.
7. Парафин.

Рис. 2. Номограмма для определения поправочного коэффициента δ.

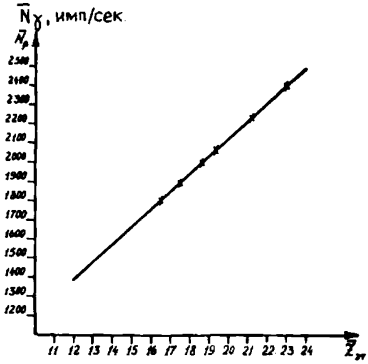

Рис. 3. График зависимости интенсивности обратно рассеянного β-излучения от эффективного атомного номера эталонных проб.

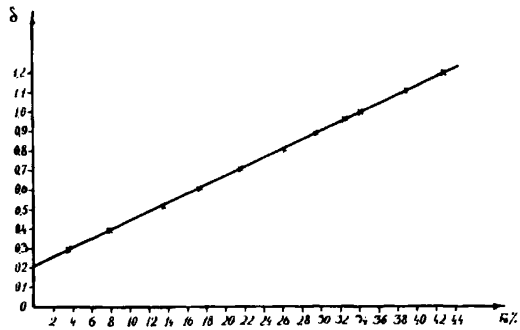

Рис. 4. График зависимости величины поправочного коэффициента „δ" от концентрации железа в пробах.

Аппаратура и оборудование

1. Рентгенорадиометрический анализатор "Феррит" или другой аналогичный прибор, имеющий γ- и β-каналы.
2. Радиоактивные источники тулий -170 активностью 0,5-0,2 г/экв. Ra и стронций-90 активностью 5 мкюри.
3. Весы аналитические.
4. Ступка фарфоровая с пестиком.

5. Алюминиевые или пластмассовые тарелочки из комплекта прибора "Феррит" или другого используемого анализатора.

6. Стеклянная пластинка.

Приготовление эталонных проб

При рентгенорадиометрическом определении меди и железа влияние вещественного состава на правильность результатов анализа имеет сложный характер. Поэтому эталонные пробы следует готовить из природных образцов мономинералов халькопирита, пирита и кварца. Состав этих образцов определяют неоднократным химическим анализом и рассчитывают приведенные массовые коэффициенты поглощения / $\bar{\mu}$ / аналитической линии меди по формуле $\bar{\mu} = \mu' + \mu''$

где μ' – массовый коэффициент поглощения пробы для возбуждающего излучения;

μ'' – то же для характеристического излучения меди.

$$\mu = \sum_{1}^{n} \mu_i C_i$$

где μ_i – массовый коэффициент поглощения i-го элемента;

C_i – весовая доля i-го элемента в пробе.

Для приготовления эталонных проб постепенно разбавляют халькопирит /$CuFeS_2$/ наполнителем, приведенный массовый коэффициент поглощения / $\bar{\mu}$ / которого для аналитической линии меди равен массовому коэффициенту поглощения для линии меди в халькопирите. В качестве наполнителя рекомендуется смесь пирита и кварца. Соотношение этих компонентов определяют по формуле:

$$C_1 = \frac{\bar{\mu}_0 - \bar{\mu}_2}{\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2} ; \quad C_2 = 1 - C_1$$

где C_1 – концентрация химического соединения /г/г/ с приведенным массовым коэффициентом $\bar{\mu}_1$;

C_2 – то же с приведенным массовым коэффициентом $\bar{\mu}_2$;

$\bar{\mu}_0$ – приведенный массовый коэффициент поглощения аналитической линии меди в халькопирите.

Смесь, состоящая из 70% FeS_2 и 30% SiO_2, приблизительно соответствует требуемому составу наполнителя.

Правильность подобранного наполнителя необходимо проверить экспериментально. Для этого приготовляют промежуточную смесь I:I из наполнителя, состав которого получен расчетным путем, и эталонной пробы из чистого халькопирита. Измеряют

нтенсивность характеристического излучения меди от халькопирита и от промежуточной смеси. Результаты измерений наносят на график с координатами: интенсивность излучения /ордината/- содержание меди /абсцисса/. Соединяют прямой точку халькопирита с точкой, отвечающей разбалансу фильтров из кобальта и никеля. Если при этом точка, соответствующая промежуточной смеси, ложится ниже этой прямой, в наполнитель добавляют кварц; если точка ложится выше, добавляют пирит.

Полученные смеси /эталонные пробы/ тщательно перемешивают в ступке и еще раз анализируют химическим методом для установления точного содержания в них меди.

Для построения градуировочного графика / рис. I/ следует приготовить от трех до шести эталонных проб.

Построение номограммы для определения поправочного коэффициента "δ"

Поправочный коэффициент "δ" находят с помощью системы графиков. Для построения таких графиков /номограммы/ готовят серию проб с разным содержанием халькопирита и постоянным составом наполнителя. Число таких серий зависит от диапазона изменения приведенного массового коэффициента /в зависимости от содержания Fe, S, Ca и др./ проб медно-колчеданных руд и продуктов их обогащения. В каждой серии может быть от трех до шести искусственных проб /но не менее трех/, в которых концентрация меди изменяется в тех же пределах, что и в эталонных пробах. Величина $\bar{\mu}$ наполнителя, зависящая от содержания мешающих элементов, поглощающих характеристическое излучение меди /Fe, S, Ca и др./, для всех проб данной серии остается постоянным. Серии отличаются друг от друга величиной μ наполнителя.

Для приготовления искусственных смесей / проб/ расчетным путем устанавливают минимальную и максимальную величину приведенного массового коэффициента поглощения / $\bar{\mu}$ / проб медно-колчеданных руд и продуктов их обогащения и определяют число серий.

Если максимальная величина $\bar{\mu}$ проб не превышает величину $\bar{\mu}$ мономинерала халькопирита, то наполнитель для ис-

кусственных смесей составляют из наполнителя для эталонных проб, разбавляя его природным кварцем.

Если $\bar{\mu}$ пробы данного месторождения больше, чем $\bar{\mu}$ халькопирита, то вместо природного кварца добавляют соответствующее количество пирита.

Приготовленные искусственные смеси тщательно перемешивают в ступке и химическим анализом устанавливают точное содержание в них меди.

Для построения номограммы измеряют интенсивность характеристического излучения меди в искусственных смесях / N_γ / и интенсивность обратно рассеянного β-излучения от этих смесей / N_β /. По результатам этих измерений определяют величины $C_{\gamma_{см}} \cdot \bar{Z}_{см}$ и $\delta = \frac{C_{см}}{C_{\gamma_{см}}}$, где

$C_{см}$ - фактическое содержание меди в искусственных смесях;

$C_{\gamma_{см}}$ - найденное по градуировочному графику / рис.I/ содержание меди в искусственных смесях;

$\bar{Z}_{см}$ - эффективный атомный номер смеси, определяемый по графику / рис. 3/.

Для определения эффективного атомного номера Z измеряют интенсивности обратно рассеянного β-излучения от эталонных и искусственных проб / $\bar{N}_\beta$ /. По данным измерения эталонных проб строят график зависимости $\bar{N}_\beta^{эт} = f(\bar{Z}_{эт})$ /рис.3/. Величину $\bar{Z}_{эт}$ рассчитывают по формуле:

$$\bar{Z}_{эт} = \sum_1^n Z_i G_i$$

где Z_i - порядковый номер элемента;

G_i - весовая доля элемента в пробе.

Величину $\bar{Z}_{эт}$ можно определить также экспериментально по градуировочному графику $\bar{N}_\beta = f(\bar{Z})$, который строят по результатам измерения обратно-рассеянного β-излучения от пластинок чистого алюминия, железа и меди. Затем по данным измерения $\bar{N}_\beta$ искусственных смесей и с помощью градуировочного графика определяют $\bar{Z}_{см}$.

Используя полученные данные /$C_{\gamma_{см}}$; $\bar{Z}_{см}$, δ/, строят график $Z(C_\gamma)$. Для каждой серии смесей с одинаковым составом наполнителя коэффициент δ остается постоянным, и график $Z(C_\gamma)$ получается прямолинейным.

№ 167-ЯФ
Таблица 4

Форма записи результатов измерений в журнале

№ п/п		Номера проб	γ - канал, имп./сек								β-канал, имп./сек						
			Co_2O_3			Ni_2O_3			$\bar{N}_\gamma = \bar{N}_2 - \bar{N}_1$	$C_{Cr_{пр}}$, %	N'_β	N''_β	$\bar{N}_\beta$	$\bar{\xi}_{пр}$	δ	$C_{Co} = C_{Co_{пр}}$, %	C_{Fe}, %
			N'_1	N''_1	$\bar{N}_1$	N'_2	N''_2	$\bar{N}_2$									
1.	Эталонные пробы	1	163	161	162	241	244	243	81	0,5	1917	1929	1923	17,5	1,00	-	-
2.		2	166	167	167	299	293	296	129	2,0	1965	1940	1953	17,9	1,00	-	-
3.		3	178	174	176	424	431	428	252	6,0	2032	2035	2034	18,6	1,00	-	-
4.		4	196	195	196	564	571	568	372	10,0	2089	2109	2099	19,3	1,00	-	-
5.		5	225	228	227	944	936	940	713	20,0	2262	2259	2260	21,2	1,00	-	-
6.		6	259	270	265	1265	1258	1262	997	30,0	2397	2435	2416	23,00	1,00	-	-
7.	Пробы	7	113	117	115	189	186	188	73	0,25	1215	1235	1225	9,75	0,40	0,10	8,26
8.		8	119	123	121	245	247	246	125	1,8	1248	1255	1252	10,00	0,40	0,72	8,26
9.		40	164	169	166	439	441	440	274	6,5	1548	1531	1540	14,50	0,71	4,62	21,75
10.		80	183	192	188	679	672	676	488	12,8	1689	1704	1697	16,90	0,82	10,50	26,50
11.		85	208	208	208	797	808	802	594	15,9	1825	1822	1824	18,60	0,90	14,30	30,00
12.		157	224	217	221	1112	1107	1110	889	24,8	1871	1864	1868	19,00	0,83	20,60	27,00
13.		229	180	180	180	1091	1081	1086	906	25,2	2065	2089	2077	21,80	0,97	24,40	33,06
14.		237	199	192	196	1334	1308	1321	1125	31,8	2101	2107	2104	22,20	0,94	29,90	13,75

С помощью этой номограммы определяют поправочный коэффициент δ для исследуемого образца следующим образом: по известному значению C_γ и Z для исследуемой пробы находят на номограмме точку В / см рис. 2/ и соединяют ее с точкой А. Пересечение полученной линии с осью δ дает величину поправочного коэффициента. Номограмма постоянна для всех проб одного месторождения.

На основании номограммы можно составить таблицу /табл. 3/ поправочных коэффициентов, рассчитав эти коэффициенты для разных концентраций определяемого элемента. Это значительно увеличит экспрессность метода.

Ход анализа

I. Подготовка прибора к работе

Прибор включают за 45 мин. до начала анализа. Настраивают γ-канал установки на максимум $K_{\alpha,\beta}$-линии меди и проверяют стабильность работы β-канала. На счетчиках β-канала устанавливают фильтры из алюминиевой фольги толщиной 0,I мм для выпрямления кривой зависимости $\bar{N}_\beta = f(Z)$. Затем балансируют дифференциальные фильтры из Ni_2O_3 и Co_2O_3 по спектральным линиям железа и цинка. Для балансирования берут Fe_2O_3 и ZnO. Разбаланс фильтров не должен быть больше 2% отн. по спектрам железа и цинка.

2. Определение меди

Воздушно сухие порошковые и эталонные пробы крупностью не более 0,076 мм /200 меш/ насыпают в алюминиевые тарелочки. Стеклянной пластинкой уплотняют пробу и разглаживают поверхность. В датчике γ-канала прибора устанавливают кассету с сбалансированными дифференциальными фильтрами из соединений никеля и кобальта и измеряют характеристическое излучение меди в анализируемых пробах и в эталонах / $\bar{N}_\gamma$ /.

$$\bar{N}_\gamma = \bar{N}_2 - \bar{N}_1$$

где N_2 - среднее число импульсов из двух измерений с никелевым фильтром;

$\bar{N}_1$ - то же с кобальтовым фильтром.

Затем от тех же проб и эталонов измеряют обратно рассеянное β-излучение / $\bar{N}_\beta$ /. Экспозиция измерения зависит от активности источников возбуждения. По данным изме-

рений эталонных проб строят градуировочные графики $\bar{N}_{\gamma}^{эт} = f(C_{эт})$ и $\bar{N}_{\beta}^{эт} = f(\bar{Z}_{эт})$ /рис. I и 3/[x]. По этим графикам и по результатам измерения анализируемых проб определяют содержание меди без учета влияния вещественного состава /$C_{\gamma_{пр}}$ / и эффективные атомные номера /$\bar{Z}_{пр}$ / анализируемых проб.

С помощью полученных данных $C_{\gamma_{пр}}$ и $\bar{Z}_{пр}$ находят по номограмме или по таблице 3 цифровые значения поправочных коэффициентов δ для каждой пробы.

Истинное содержание меди в пробах определяют по формуле:

$$C_{пр} = C_{\gamma_{пр}} \cdot \delta$$

3. Определение железа

Так как в медно-колчеданных рудах железо и медь являются основными элементами, вызывающими изменения абсорбционной характеристики и эффективного атомного номера проб, то железо можно определять непосредственно по графику $C_{Fe} = f(\delta)$, построенному по результатам измерения эталонных проб и искусственных смесей / рис. 4/. Величина δ определяется по номограмме / рис. 2/.

Форма записи результатов анализа показана в табл. 4.

Техника безопасности

При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности, предусмотренные при работе с радиоактивными источниками[4,5]. Подробно эти вопросы изложены в инструкции к прибору " Феррит"[I].

Литература

I. Инструкция по работе с прибором " Феррит", ВИМС, М, 1967.

2. Лосев Н. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Изд. "Наука", М., 1969.

3. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, ВИМС, М., 1975.

4. Нормы радиационной безопасности /НРБ-76/. Атомиздат, М., 1978.

---

x/ Градуировочный график строят не реже двух раз в месяц, а также после ремонта аппаратуры или при изменении геометрических условий измерений.

5. Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений /ОСП-72/. Атомиздат, М., 1973.

6. Туркадзе Г.Г., Мдивнишвили О.М. Методика рентгенорадиометрического флуоресцентного одновременного определения меди и железа в медно-колчеданных рудах и в продуктах их обогащения. Изд. "Мецниереба", Тбилиси, 1975.

7. 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	№ 103-Х
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-ЯФ	№ 116-ЯФ
№ 13-Х	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-ЯФ	№ 158-ЯФ
№ 69-Х	№ 163-Х

Заказ № 143. Л-79519. 15/XI-79г. Объем 1,0 уч.-изд.л.
Тираж 450
Ротапринт ОЭП ВИМСа

ВИМС
Научным советом по аналитическим методам
I.XI.1974г.

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

КЛАССИФИКАЦИЯ

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,I%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, 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,I%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, 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 проб (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
VIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

Возрастание точности анализа

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

gost.e-ecolog.ru