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



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 156-ЯФ

ОЛОВО

Москва
1978

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 № 156-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ ПО СПОСОБУ СТАНДАРТА-ФОНА

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва, 1978

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29 октября 1976 г. инструкция № 156-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб – III категория (протокол № 30 от 7 апреля 1977г.)

Председатель НСАМ	Г.В.Остроумов
Председатель секции ядерно-физических методов	А.Л.Якубович
Ученый секретарь	Р.С.Фридман

Инструкция № 156-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29 октября 1976г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 30 от 7.IУ.77) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1-У-78

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ ПО СПОСОБУ СТАНДАРТА-ФОНА [x]

Сущность метода

Методика рентгенорадиометрического определения олова, разработанная В.В. Андреевым, В.П.Спиридоновым и Л.С.Семеновым, заключается в анализе порошковых проб в насыщенном слое с поверхностной плотностью больше 0,7 г/см^2 по К-серии характеристического излучения олова, возбуждаемого с помощью радиоизотопного источника ^{241}Am и промежуточной мишени из тербия или другого элемента, близкого по атомному номеру. Влияние состава исследуемой пробы на интенсивность характеристического излучения олова учитывается по рассеянному излучению.

В качестве аналитического параметра (η), характеризующего содержание олова в исследуемой пробе, используют выражение

$$\eta = \frac{N_1 - A}{N_2 - B} , \qquad (I)$$

где N_1 и N_2 – скорости счета, соответствующие интенсивностям излучений в участках спектра характеристического излучения К-серии олова и рассеянного излучения;

А и В – постоянные величины, определяемые экспериментально, которые позволяют учитывать возможное изменение вклада рассеянного излучения в участок спектра характеристического

[x] Внесена в НСАМ Янской геологоразведочной экспедицией Якутского геологического управления.

излучения олова (величина А) и некоторое различие между зависимостью интенсивности аналитической линии олова и зависимостью интенсивности рассеянного излучения от состава пробы (величина В).

Содержание олова (С) в исследуемой пробе определяют по эталонировочному графику $C = f(\eta)$, построенному по результатам анализа проб изучаемого геологического объекта с точно установленным содержанием олова.

При определении олова по настоящей методике практически полностью исключается влияние на результаты анализа тяжелых элементов, присутствующих в пробе (суммарное содержание железа, титана, марганца до 50%, вольфрама и свинца до 20%).

Определению олова мешают элементы с близкими к олову атомными номерами: рутений, родий, палладий, серебро, кадмий, индий, сурьма, теллур, иод, цезий. В небольшой степени влияет на результаты анализа барий: содержание в пробе I% бария эквивалентно 0,03% олова. Методика опробована при анализе руд и проб шлихов в диапазоне содержаний от 0,02 до I5% олова.

Методика рекомендуется для определения олова в рудах и в продуктах их обогащения при содержании олова от 0,02 до I0% в отсутствие мешающих элементов. В этом интервале содержаний расхождения между повторными определениями укладываются в допустимые расхождения инструкции по внутрилабораторному контролю[4] с некоторым запасом точности (табл.I).

Таблица I

Допустимые расхождения[4]

Содержание олова, %	Допустимые расхождения, отн.% ($\mathcal{D}$ доп)
I0 – I9,99	5
5 – 9,99	8
2 – 4,99	I2
I – I,99	I6
0,5 – 0,99	2I
0,2 – 0,499	27
0,I – 0,I99	35
0,05 – 0,099	45
0,02 – 0,049	55

В табл.2 приведены фактические расхождения между повторными определениями по данным авторов инструкции.

№ 156-ЯФ
Таблица 2

Расхождения между повторными определениями по данным авторов

Содержание олова, %	Фактические расхождения, отн.% ($\mathcal{D}_{эксп.}$)	Запас точности $\mathcal{D}_{доп.}/\mathcal{D}_{эксп.}$
5 - 9,99	6,5	I,2
2 - 4,99	I0,5	I,I
I - I,99	9,5	I,7
0,5 - 0,99	I2	I,8
0,2 - 0,499	II	2,5
0,I - 0,I99	I4	2,5
0,05 - 0,099	2I	2,I
0,02 - 0,049	44	I,3

Реактивы и материалы

I. Двуокись олова.

2. Трехокись железа Fe_2O_3 или окись свинца PbO .

3. Кварцевый песок чистый, не содержащий олова.

4. Модели пород. Исходным материалом для приготовления моделей служат: а) реактив SnO_2 или касситерит, истертый до крупности 0,074 мм (-200 меш), в котором установлено содержание олова; б) кварцевый песок или легкая фракция вмещающих пород исследуемого объекта, практически не содержащие олова; в) трехокись железа Fe_2O_3 или соединение тяжелого элемента, наиболее характерного для исследуемого объекта.

Методом последовательного разбавления приготовляют две группы моделей с содержанием олова 20; I0; 5 и 2,5% олова в каждой группе. В одной группе наполнителем служит кварцевый песок, в другой - кварцевый песок с соединением тяжелого элемента. Содержание тяжелого элемента подбирают с таким расчетом, чтобы перекрыть возможные изменения вещественного состава исследуемого объекта. Приготовляют также две модели с разным наполнителем, не содержащие олова.

Аппаратура и оборудование

I. Рентгенорадиометрический анализатор, позволяющий одновременно измерять скорости счета в двух участках спектра вторичного излучения пробы, типа "Квант-С"[7], РРША-I [6 x)].

2. Датчик для опробования стенок горных выработок, разработанный на кафедре ядерной геофизики Ленинградского университета (рис.I). В датчике используется двухступенчатый способ возбуждения изотопом америций-24I с промежуточной ми-

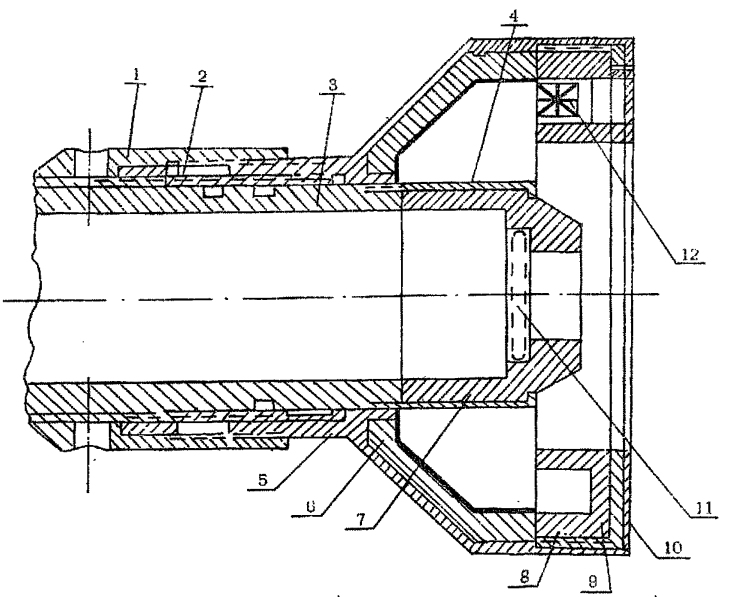


Рис.I. Датчик для опробования стенок горных выработок. I- накидная гайка; 2- переходник; 3- чехол ФЭУ; 4- мишень; 5- корпус; 6- свинцовый экран; 7- защитный свинцовый экран детектора; 8- обойма; 9- свинцовые экраны-коллиматоры; I0- кольцо; II- сцинтилляционный детектор; I2- источник америций 24I.

x) При измерении на анализаторе РРША-I с цифровым вычислительным устройством, разработанным на кафедре ядерной геофизики Ленинградского университета, производительность анализа увеличивается за счет автоматического определения величины аналитического параметра η .

шенью из окиси тербия (самария, европия). Вторичное излучение регистрируется сцинтилляционным счетчиком NaJ(Tl) размером 18х2 мм с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-85. Разрешение счетчика должно быть не хуже 35% для квантов с энергией 20-25 кэв.

3. Штатив для крепления датчика и для фиксированной установки кюветы с пробой в зоне облучения рентгеновским излучением мишени.

4. Радиоизотопные источники америций-241 активностью 50-150 мкюри, 3 шт.

5. Кюветы для проб (рис.2).

6. Весы аналитические АДВ-200.

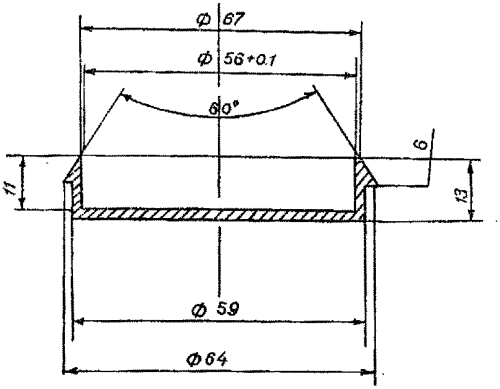


Рис.2. Кювета для проб.

Ход анализа

I. Подготовка проб

Пробу, измельченную до крупности 0,074 мм (-200 меш), насыпают в кювету несколько выше бортиков и чистой стеклянной пластинкой уплотняют пробу и разравнивают ее поверхность. В зависимости от состава пробы для заполнения кюветы требуется от 25 до 35 г материала пробы.

2. Подготовка прибора

Прибор подготавливают к работе в соответствии с инструкцией по его эксплуатации[6,7]. Амплитудный анализатор импульсов настраивают таким образом, чтобы при установке переключателя "ширина окна" в положение I максимумы характеристического излучения олова и рассеянного излучения соответствовали положениям 25 и 38 переключателей "уровень дискриминации". Максимум характеристического излучения олова устанавливают в заданное положение уровня дискриминации, подбирая коэффициент усиления импульсного анализатора при регистрации спектра излучения пробы с большим содержанием олова. Максимум рассеянного излучения устанавливают аналогичным образом при регистрации спектра излучения пробы, не содержащей олова. После этого, установив переключатели "ширина окна" в положение 5, выбирают рабочие уровни дискриминации таким образом, чтобы зависимость $\frac{N_1}{N_2} = f(C)$ была близка к линейной при анализе одной группы моделей пород и обеспечивалась бы наибольшая величина контрастности (К), определяемая выражением:

$$K = \frac{I}{C}\left(\frac{N_1}{N_2} - \frac{N_1^\circ}{N_2^\circ}\right), \text{ где} \qquad (2)$$

N_1 и N_2 – скорости счета, измеренные в участках спектра характеристического излучения олова и рассеянного излучения от модели породы с содержанием олова С;

N_1° и N_2° – аналогичные скорости счета от модели породы, не содержащей олова.

Оптимальные уровни дискриминации находят путем изменения положений переключателя "уровень дискриминации" в интервале 20–25 при измерении интенсивности характеристического излучения и в интервале 32–38 при измерении интенсивности рассеянного излучения.

Время измерений составляет 10–30 сек, причем утроенное значение стандартного отклонения (σ), определяемого выражением $\sigma(\%) = \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}} \cdot 100$, должно быть в 2–3 раза меньше допустимого расхождения для соответствующего интервала определяемых содержаний олова (табл.I).

3. Определение постоянных величин А и В

Постоянные величины А и В, входящие в формулу (I), рассчитывают по результатам измерений скоростей счета в выбранных участках спектров от двух пар моделей пород путем решения системы уравнений:

$$\frac{N^{o}_{1т} - A}{N^{o}_{2т} - B} = \frac{N^{o}_{1л} - A}{N^{o}_{2л} - B}$$

$$\frac{N_{1т} - A}{N_{2т} - B} = \frac{N_{1л} - A}{N_{2л} - B}, \qquad (3)$$

где $N^{o}_{1т}$ и $N^{o}_{2т}$ – скорости счета, измеренные в участках спектра аналитической линии олова и рассеянного излучения для пробы с тяжелым наполнителем в отсутствие олова;

$N^{o}_{1л}$ и $N^{o}_{2л}$ – аналогичные скорости счета для пробы с легким наполнителем в отсутствие олова;

$N_{1л}$ и $N_{2л}$, $N_{1т}$ и $N_{2т}$ – скорости счета от проб с тяжелым и легким наполнителями при одинаковом содержании в них олова.

Правильность определения величин А и В контролируют по результатам измерений других моделей пород.

4. Построение эталонировочного графика (рис.3)

В качестве эталонов используют пробы изучаемого объекта, в которых установлено содержание олова.

Эталонировочный график строят по двукратным измерениям эталонных проб, откладывая по оси ординат величину η, по оси абсцисс – содержание олова (С). По графику определяют, линейна ли зависимость $\eta = f(C)$. Если она не линейна, график разбивают на два–четыре участка, которые можно аппроксимировать прямыми. В пределах линейного участка зависимость $\eta = f(C)$ рассчитывают по способу наименьших квадратов.

Содержание олова в исследуемой пробе вычисляют по формуле:

$$C = K\eta + b \qquad (4)$$

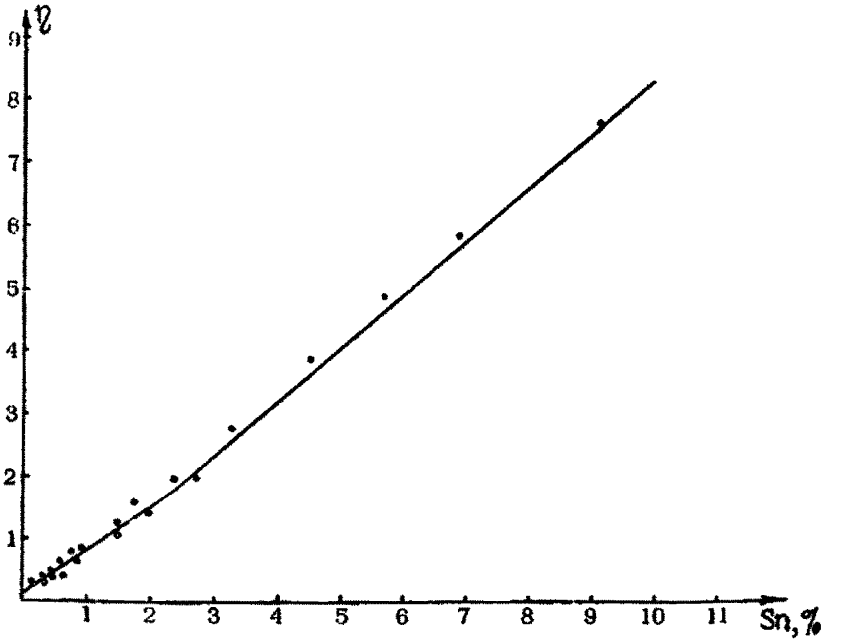


Рис.3. Эталонировочный график.

Входящие в формулу коэффициенты K и β рассчитывают по формулам (5) и (6):

$$K = \frac{n\sum_1^n C_i\eta_i - \sum_1^n \eta_i \sum_1^n C_i}{n\sum_1^n \eta_i^2 - (\sum_1^n \eta_i)^2} \qquad (5)$$

$$\beta = \frac{1}{n}\sum_1^n C_i - K\frac{1}{n}\sum_1^n \eta_i \ , \qquad (6)$$

где n – число проб на линейном участке.

График проверяют при изменении режима работы аппаратуры и после ее ремонта.

5. Определение содержания олова

Кювету с пробой устанавливают в зону облучения рентгеновским излучением мишени. С выбранной экспозицией наблюдения двукратно измеряют скорости счета N_1 и N_2 в двух каналах анализатора. Результаты измерений записывают в журнал (табл.3).

Таблица 3

Форма записи результатов при работе с анализатором типа "Квант-С"

№ № п/п	№№ проб	Первые измерения N_1'	N_2'	Вторые измерения N_1''	N_2''	$N_1=\frac{N_1'+N_1''}{2}$	$N_2=\frac{N_2'+N_2''}{2}$	N_1-A	N_2-B	$\eta=\frac{N_1-A}{N_2-B}$	$C_{пр}$

При использовании цифрового вычислительного устройства величину η получают в процессе измерения, поэтому журнал значительно упрощается (табл.4).

Таблица 4

Упрощенная форма журнала

№№ п/п	№№ проб	η'	η''	$\eta=\frac{\eta'+\eta''}{2}$	$C_{пр}$

По результатам измерений скоростей счета N_1 и N_2 в двух каналах анализатора вычисляют величину η по формуле(I).

Содержание олова в пробе вычисляют по формуле (4). Измерение партии исследуемых проб начинают и заканчивают измерением "пустой" пробы и модели, содержащей олово. Для контроля стабильности работы прибора через каждые пять проб измеряют интенсивность характеристического излучения олова по контрольному образцу, содержащему олово.

Техника безопасности

Датчик для опробования стенок горных выработок имеет свинцовую защиту толщиной 6 мм, что обеспечивает на расстоянии I м мощность дозы излучения не более 0,03 мр/I час при трех радиоизотопных источниках америций-24I активностью по I50 мкюри.

Для защиты оператора дополнительно используется комплект свинцовых блоков БС-500.

При выполнении анализов необходимо соблюдать правила техники безопасности, предусмотренные для работы с радиоактивными источниками. Эти правила подробно изложены в инструкциях по

эксплуатации приборов "Квант-С " и РРША-I[6,7], а также в "Основных санитарных правилах работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений"[5].

Литература

I. Зайдель А.И. Ошибки измерений физических величин. "Наука", Л., I974.

2. Кудрявцев Ю.И., Мейер В.А. Возможность изучения вещественного состава пород и руд в скважинных условиях с помощью РРМ по эффектам вторичных излучений при геометрии прямой видимости. В сб. "Вопросы рудной геофизики", вып.6, ЛГУ, I965.

3. Мейер В.А., Нахабцев В.С. и др. Способ спектральных отношений в рентгенорадиометрическом методе изучения элементного состава руд в естественных условиях. В сб."Вопросы рудной геофизики", вып.6, ЛГУ, I965.

4. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, ВИМС, М.,I975.

5. Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. ОСП-72, Атомиздат, М.,I978.

6. Техническое описание анализатора рентгенорадиометрического шахтного РРША-I, I97I г.

7. Техническое описание и инструкция по эксплуатации анализатора рентгенорадиометрического "Квант-С", I973 г.

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

Заказ № 32. Л-93961. 17/УП-78г. Объем 0,9 уч.-изд.л.
Тираж 450

Ротапринт ОЭП ВИМСа

УТВЕРЖДАЮ

Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии

25 декабря 1974г. Ч.Н.ЛАВЕРОВ

Научным советом по аналитическим методам

I.XI.1974г.

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 4-10 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
VIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

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

gost.e-ecolog.ru