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



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 143-ЯФ

ЖЕЛЕЗО

Москва
1977

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК 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.

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

Ядерно-физические методы
Инструкция № 143-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В КАОЛИНАХ, ДИАТОМИТАХ, КВАРЦЕВЫХ ПЕСКАХ И В ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва, 1977

В соответствии с приказом Министерства геологии СССР № 496 от 29 октября 1976г. инструкция № 143-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 27 от 25 декабря 1975г.)

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

Инструкция № 143-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Министерства геологии СССР № 496 от 29 октября 1976г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 27 от 25 декабря 1975г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 августа 1977 года

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В КАОЛИНАХ, ДИАТОМИТАХ, КВАРЦЕВЫХ ПЕСКАХ И В ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ[x)]

Сущность метода

Железо определяют флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом[6] с использованием рентгенорадиометрического анализатора БРА-6 по интенсивности его характеристического излучения, возбуждаемого в пробе радиоактивным изотопом. В настоящей инструкции, разработанной Е.Г. Рыбальченко, И.В. Томским, и Ю.Н. Федосеевым, применяется источник излучения Cd^{109} с энергией 22,2 кэв. Характеристическое излучение железа регистрируют пропорциональным счетчиком с последующей амплитудной селекцией электрических импульсов.

Определению железа мешают хром, марганец, кобальт, никель и медь, в присутствии которых результаты определения завышаются. Количество железа, эквивалентное 1% указанных элементов, составляет соответственно не более 0,35%, 0,70%, 0,60%, 0,25% и 0,15%. Практически эти элементы не содержатся в каолинах, диатомитах и кварцевых песках.

x) Внесено в НСАМ Западно-Казахстанским территориальным геологическим управлением Министерства геологии Казахской ССР, 1974г.

Железо определяют относительным методом, сравнивая вычисленные по измерениям интенсивности излучения железа в исследуемой и в эталонной пробах величины спектрального отношения[2], равные отношению интенсивности характеристического рентгеновского излучения железа к интенсивности однократно отраженного гамма-излучения изотопа кадмий- 109. В случае постоянного вещественного состава руд и практического отсутствия мешающих элементов железо можно определять непосредственно по интенсивности его характеристического излучения, что резко повышает производительность анализа. Такой способ применим при низких содержаниях железа (до 3%), при которых сохраняется линейная зависимость между интенсивностью характеристического излучения железа и его содержанием.

Метод рекомендуется для определения железа при содержании от 0,10 до 10% Fe_2O_3 при условии, что влияние мешающих элементов в исследуемых пробах существенно меньше допустимых погрешностей определения.

Практически метод опробован для содержаний Fe_2O_3 более 0,2%. При этом расхождения между основными и повторными определениями оказались значительно меньше допустимых расхождений[3] (табл. I и 2).

Таблица I

Допустимые расхождения[3]

Содержание Fe_2O_3,%	Допустимые расхождения отн. %(D)
5-9,99	12
2-4,99	20
I-I,99	28
0,5 -0,99	38
0,2 -0,49	48
0,I -0,I9	58

Таблица 2

Расхождения между основными и повторными определениями по данным авторов

Содержание Fe_2O_3, %	Расхождения отн.% ($D_{эксп.}$)	Запас точности $\frac{D_{доп.}}{D_{эксп.}}$
5-9,99	4	3
2-4,99	6	3,3
I-I,99	I0	2,8
0,5-0,99	I4	2,7
0,2-0,49	35	I,4
0,I-0,I9	-	-

Аппаратура и материалы

I. Рентгенорадиометрический анализатор "ЕРА-6" в комплектации, выпускаемой заводом[I]. Как показала практика работы, для большего удобства и более рационального использования рабочего времени экспозицию таймера следует увеличить от указанных в инструкции I5 секунд до 30 секунд.

2. Радиоактивный изотоп кадмий-I09 активностью 5 милликюри в металлической ампуле цилиндрической формы диаметром I0 мм (ТУ- И-I74-7I) или 3 мм (ТУ-И-I55-7I), высотой 5 мм и 3 мм соответственно.

3. Стандартные или контрольные образцы с содержанием железа от 0,2 до I0-I2% Fe_2O_3 и с тем же составом наполнителя, что и в анализируемых пробах.

Ход анализа

I. Подготовка проб к анализу

Анализируемые пробы должны быть истерты до крупности 200 меш. Дополнительной подготовки проб не требуется. Пробу насыпают в алюминиевую кювету несколько выше краев, уплотняют и разглаживают поверхность пробы стеклянной пластинкой. Количество и степень уплотнения порошка должны быть постоянны. Кюветы должны быть одинаковой высоты и диаметра, с одинаковой высотой бортиков.

2. Подготовка прибора к работе

Прибор "БРА-6" проверяют и настраивают на характеристическое излучение железа и однократно рассеянное излучение изотопа Cd^{109} по прилагаемой к прибору инструкции[1]. Ширина окна амплитудного анализатора должна быть равна 12-15% от характеристического излучения железа и 30-50% от энергии однократно рассеянного излучения источника.

Для регистрации вторичного излучения используют пропорциональный счетчик с ксеноновым наполнителем, входящий в комплект прибора "БРА-6".

3. Определение содержания железа

Кювету с пробой устанавливают в одно из гнезд прободержателя. Прободержатель устанавливают так, чтобы излучение источника падало на пробу. Последовательно измеряют интенсивность характеристического излучения железа N_x (два измерения) и интенсивность рассеянного излучения N_γ (два измерения). Продолжительность измерений выбирают таким образом, чтобы относительная среднеквадратичная погрешность измерения величины спектрального отношения не превышала $\frac{1}{3}$ от величины допустимой погрешности определения в данном интервале содержаний.

Статистическую погрешность ($\sigma_{ст}$) определяют по формуле:

$$\sigma_{ст} = 0{,}7\sqrt{\frac{1}{\bar{N}_x} + \frac{1}{\bar{N}_\gamma}},$$

где $\bar{N}_x$ и $\bar{N}_\gamma$ – средние значения отсчетов в каналах аналитической линии и линии сравнения.

Анализ каждой серии анализируемых проб (10-15 шт.) начинают и заканчивают измерением эталона (по четыре измерения характеристического $N_{эт.x.}$ и рассеянного $N_{эт.\gamma}$ излучений).

В качестве эталона используют один из стандартных или контрольных образцов, причем геометрические условия измерения и плотность эталона должны оставаться постоянными со дня построения градуировочного графика (см.ниже).

Форма записи результатов измерений дана в табл.3 и 4.

4. Построение градуировочных графиков

Для построения градуировочных графиков используют стандартные или контрольные образцы (I0-20 шт.) с надежно установленным содержанием железа и с тем же составом наполнителя, что и в анализируемых пробах. Образцы должны охватить все интервалы содержаний, которые могут встретиться при анализе. Интенсивность излучения от каждого образца, как и от пробы, измеряют по два раза. Через каждые два-три образца измеряют интенсивность излучения от эталона, причем для обеспечения нужной статистической точности каждый раз выполняют не менее четырех измерений.

Для того, чтобы геометрические условия измерения излучения от эталона оставались постоянными, эталон после измерения не высыпают, а оставляют в кювете и каждый раз устанавливают кювету в одно и то же гнездо прободержателя (или оставляют в нем) в точно зафиксированном положении.

По полученной для каждого образца величине спектрального отношения ($\eta_{ст}$) или по интенсивности характеристического излучения железа ($N_{ст.х.}$) и по известным содержаниям железа в образцах ($C_{ст}$) строят графики $\eta_{ст} = f(C_{ст})$ (рис.I) или $N_{ст.х.} = f(C_{ст})$ (рис.2).

Ввиду возможных изменений режима работы электронной схемы прибора график регулярно проверяют через I0-I5 дней.

5. Вычисление результатов анализа

А. Определение содержания железа по способу спектральных отношений

По результатам измерения характеристического и рассеянного излучения для исследуемой пробы и эталона находят величину спектрального отношения $\eta_{пр} = \frac{\bar{N}_x}{\bar{N}_\gamma}$ и $\eta_{эт} = \frac{\bar{N}_{эт.х}}{\bar{N}_{эт\,\gamma}}$,

где $\bar{N}_x$ - средняя величина интенсивности характеристического излучения железа в пробе;

$\bar{N}_{эт.х}$ - средняя величина интенсивности характеристического излучения железа в эталоне;

$\bar{N}_\gamma$ -средняя величина интенсивности рассеянного излучения в пробе;

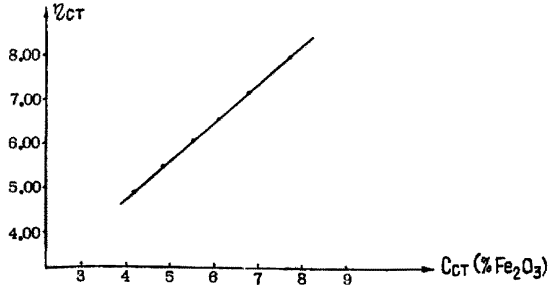


Рис. I. График зависимости $\eta_{ст.} = f(C_{ст})$.

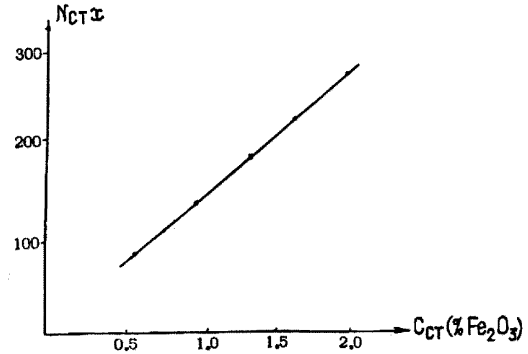


Рис. 2. График зависимости $N_{ст.х} = f(C_{ст.})$.

$\bar{N}_{эт.\chi}$ – средняя величина интенсивности рассеянного излучения в эталоне.

Содержание железа в исследуемой пробе ($C_{пр}$) определяют по градуировочному графику $\eta_{ст} = f(C_{ст})$ (рис. I), построенному предварительно по результатам анализа стандартных или контрольных проб. Величину спектрального отношения $\eta_{пр}$ для исследуемой пробы приводят ко дню построения графика следующим образом:

а) По результатам двух измерений эталона- до и после измерения серии проб - определяют среднюю величину спектрального отношения для эталона:

$$\bar{\eta}_{эт} = \frac{(\eta_{эт})_1 + (\eta_{эт})_2}{2};$$

б) По величине $\bar{\eta}_{эт}$ и по средней величине спектрального отношения для эталона ($\bar{\eta}_{эт}$)гр в день построения графика $\eta_{ст} = f(C_{ст})$ определяют коэффициент К:

$$K = \frac{(\bar{\eta}_{эт})_{гр}}{\bar{\eta}_{эт}};$$

в) Определяют приведенное ко дню построения графика значение величины спектрального отношения для исследуемой пробы:

$$\eta_{пр.гр.} = K\eta_{пр}$$

г) Находят по графику содержание железа, соответствующее найденному значению $\eta_{пр.гр.}$.

Пример расчета приведен в табл.3.

Б. Определение содержания железа по интенсивности характеристического излучения

Содержание железа в исследуемой пробе ($C_{пр}$) определяют по градуировочному графику $N_{ст.х.} = f(C_{ст.})$, построенному, как и для способа спектральных отношений, по результатам анализа стандартных или контрольных проб. Результаты измерения интенсивности характеристического излучения приводят ко дню построения графика аналогично описанному для способа спектральных отношений:

а) определяют среднюю величину интенсивности характеристического излучения от эталона-

$$\bar{N}_{эт.х.} = \frac{(N_{эт.х})_1 + (N_{эт.х})_2}{2};$$

б) определяют коэффициент К:

$$K = \frac{(\bar{N}_{эт.х})_{гр}}{\bar{N}_{эт.х}};$$

в) определяют приведенное ко дню построения графика значение интенсивности характеристического излучения

$$(N_{пр.х})_{гр} = K \cdot N_{пр.х}$$

г) Находят по графику содержание железа, соответствующее найденному значению $(N_{пр.х})_{гр}$.

Пример расчета приведен в табл.4.

Таблица 3

Форма записи и пример расчета содержания Fe_2O_3 при определении по способу спектральных отношений

	Характеристическое излучение		Рассеянное излучение		$\eta=\frac{\bar{N}_x}{\bar{N}_\gamma}$	$K=\frac{(\bar{\eta}_{эт})_{гр.}}{\bar{\eta}_{эт}}$	$\eta_{пр.гр.}=K\cdot\eta_{пр.}$	$C_{пр}$ % Fe_2O_3 (находят по графику)
	Интенсивность излучения N_x	Средняя величина интенсивности излучения, $\bar{N}_x$	Интенсивность излучения N_γ	Средняя величина интенсивности, $\bar{N}_\gamma$				
Эталон	224 227 224 225	225	502 508 500 504	504	0,446	$\frac{0,454^{x)}}{0,446}=$ =I,02		
Проба С-329	I80 I84	I82	470 474	472	0,386		0,386x xI,02=0,394	I,05

x) Величина 0,454 взята с градуировочного графика

Таблица 4

Форма записи и пример расчета содержания Fe_2O_3 при определении по интенсивности характеристического излучения железа

	Интенсивность характеристического излучения N_x	Средняя величина интенсивности излучения $\bar{N}_x$	$K=\frac{(\bar{N}_{эт.x})_{гр.}}{\bar{N}_{эт.x}}$	$(N_{пр.x})_{гр.} = K \cdot N_{пр.x}$	$C_{пр}$ Fe_2O_3 % (находят по графику)
Эталон	224 227 224 225	225	$\frac{220^{x)}}{225} = 0,98$		
Проба С-429	404 408	406		406x0,98= =398	2,32

x) Величина 220 взята с градуировочного графика

Техника безопасности

При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности, предусмотренные при работе с радиоактивными источниками[4,5].

Литература

1. Бескристальный рентгеновский анализатор типа "БРА-6" Паспорт, техническое описание и инструкция по эксплуатации. Одесса, 1970.

2. Мейер В.А., Очкур А.П., Кудрявцев Ю.И., Леман Е.П., Большаков А.Ю., Нахабцев В.С. Способ спектральных отношений в рентгенорадиометрическом методе изучения элементного состава руд в естественных условиях. Вып.6., изд. ЛГУ, 1965г., стр. 68-73.

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

4. Нормы радиационной безопасности (НРБ-69). Атомиздат, М., 1972.

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

6. 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

Заказ № 16. Л-83216. 19/IX 1977г.
Тираж 450
Ротапринт ОЭП ВНИИЭФа

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 сумм 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
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при низких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	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
УП.	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-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru