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



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 122-ЯФ

МАРГАНЕЦ И ЖЕЛЕЗО

МОСКВА
1974

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 I ноября 1954г.№ 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 № 122-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА В МАРГАНЦЕВЫХ И ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ РУДАХ И В ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва, 1974

В соответствии с приказом Госгеолкома № 229 от 18 мая 1964г. инструкция № 122-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 24 от 29 ноября 1973г.)

Председатель НСАМ — В.Г.Сочеванов

Председатель секции ядерно-физических методов — А.Л. Якубович

Ученый секретарь — Р.С. ФРИДМАН

Инструкция № I22-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного комитета СССР № 229 от I8 мая I964г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 24 от 29.XI.73г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I мая I974г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА В МАРГАНЦЕВЫХ И ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ РУДАХ И В ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ[x)]

Сущность метода

В основе метода лежит зависимость интенсивности характеристического рентгеновского излучения определяемого элемента $J_{x_{пр}}$ от его концентрации $C_{пр}$ [4,7].

$$J_{x_{пр}} = K \frac{C_{пр}\,(1-e^{-\bar{\mu}_{пр} \cdot m_{пр}})}{\bar{\mu}_{пр}}, \quad \text{где} \qquad (I)$$

K – коэффициент, который является постоянной величиной при неизменных геометрических условиях измерений и интенсивности возбуждающего излучения;

$\bar{\mu}_{пр}$ – приведенный массовый коэффициент поглощения, $см^2/г$; характеризует абсорбционные свойства пробы для первичного (возбуждающего) и вторичного (аналитических линий) излучений. В общем случае зависит от состава наполнителя пробы и от концентрации определяемого элемента;

$m_{пр}$ – поверхностная плотность пробы, $г/см^2$.

Методика определения марганца и железа в марганцевых и железомарганцевых рудах разработана Г.В.Остроумовым, Д.В.Токаревой, А.А.Архиповым и Е.А.Кирьяновым[6] в I971 г.

x) Внесена в НСАМ лабораторией ядерных и изотопных методов анализа ВИМСа, I972г.

Характеристическое излучение марганца ($Mn\,K_{\alpha} \simeq 5{,}9$ кэв) и железа ($Fe\,K_{\alpha} \simeq 6{,}4$ кэв) возбуждают с помощью радиоизотопного источника туллий-170 (0,1-0,5 г-экв. Ra) двухступенчатым способом с использованием кадмиевой мишени.

Рентгеновское излучение измеряют пропорциональным счетчиком. Аналитические $K_{\alpha_{1,2}}$ - линии марганца выделяют с помощью дифференциальных фильтров, изготовленных из хрома и ванадия или из их соединений. $K_{\alpha_{1,2}}$ - линии железа выделяют с помощью фильтров, изготовленных из марганца и хрома или из их соединений. Фильтр из хрома является общим для линий марганца и железа.

Анализ выполняют по методике измерений в насыщенных слоях при поверхностной плотности $> 0{,}5$ г/см^2. При этом

$$J_{x\,пр} = K \frac{C_{пр}}{\bar{\mu}_{пр}} \qquad (2)$$

Из формулы видно, что на интенсивность рентгеновского излучения существенно влияют абсорбционные свойства исследуемого материала, обусловленные его химическим составом. Влияние химического состава учитывают на основании дополнительных измерений интенсивности отраженного β-излучения $J_{\beta\,пр}$ при облучении пробы бета-источником стронций - 90; β - излучение регистрируется двумя газоразрядными счетчиками СБТ-11. Величина $J_{\beta\,пр}$, характеризующая эффективный атомный номер рассеивающей среды $\bar{Z}$, при неизменном химическом составе наполнителя (н) пробы пропорциональна концентрации определяемого элемента:

$$J_{\beta\,пр} = K_0 \left[\bar{Z}_н (1-c) + Z \cdot C\right]^{2/3} = K_0 \bar{Z}_{пр}^{\,2/3}, \quad (3)$$

где $\bar{Z}_н$ и Z - эффективные атомные номера наполнителя пробы и определяемого элемента.

Для раздельного определения марганца и железа использовано то обстоятельство, что каждый из этих элементов можно рассматривать как внутренний стандарт для другого элемента, и отношение интенсивностей характеристического излучения от марганца и железа, содержащихся в пробе, пропорционально отношению их весовых концентраций:

$$\frac{J_{x\,пр}^{Fe}}{J_{x\,пр}^{Mn}} = \xi_x \frac{C_{пр}^{Fe}}{C_{пр}^{Mn}} = \xi_x \cdot a_{пр} \quad , \qquad (4)$$

где ξ_x – так называемый переходный коэффициент, постоянный лишь при конкретных условиях измерения.

При этом

$$C_{пр}^{Mn} = \frac{C_{пр}^{\Sigma}}{1+\xi_x \cdot a_{пр}} \qquad (5)$$

$$C_{пр}^{Fe} = \frac{C_{пр}^{\Sigma} - C_{пр}^{Mn}}{\xi_x} , \qquad (6)$$

где $C_{пр}^{\Sigma} = C_{пр}^{Mn} + \xi_x C_{пр}^{Fe}$.

При неизменном составе наполнителя исследуемых проб суммарное содержание марганца и железа $C_{пр}^{\Sigma}$, выраженное в процентах марганца, находят относительным методом, сравнивая интенсивность $J_{x\,пр}^{\Sigma} = J_{x\,пр}^{Mn} + J_{x\,пр}^{Fe}$ с интенсивностью флуоресценции марганца от эталонных образцов, не содержащих железа и имеющих тот же состав наполнителя. Найденное на основании сопоставления величин $J_{x\,пр}^{\Sigma}$ и $J_{x\,эт}$ содержание $C_{x\,пр}^{\Sigma}$ соответствует $C_{пр}^{\Sigma}$. Если сопоставить интенсивности отраженного β – излучения от пробы и от эталонов, то величине $J_{\beta\,пр}$ будет соответствовать иное, чем $C_{пр}^{\Sigma}$, содержание $C_{\beta\,пр}^{\Sigma}$:

$$C_{\beta пр}^{\Sigma} = C_{пр}^{Mn} + \frac{Z_{Fe} - \bar{Z}_н}{Z_{Mn} - \bar{Z}_н} \cdot C_{пр}^{Fe} = C_{пр}^{Mn} + \xi_\beta C_{пр}^{Fe}$$

Для того, чтобы свидетельством идентичности вмещающей основы проб и эталонов служило равенство содержаний $C_{x\,пр}^{\Sigma}$ и $C_{\beta\,пр}^{\Sigma}$, нужно уравнять коэффициенты ξ_x и ξ_β. Это достигается специальными приемами балансировки дифференциальных фильтров.

При соблюдении последнего условия расхождение между $C_{x\,пр}^{\Sigma}$ и $C_{\beta\,пр}^{\Sigma}$ свидетельствует о различном составе наполнителя пробы и эталонов, и в этом случае значение $C_{пр}^{\Sigma}$ может быть рассчитано на основании зависимости:

$$C_{пр}^{\Sigma} = C_{x\,пр}^{\Sigma} \frac{C_{\beta пр}^{\Sigma} + \delta}{C_{x\,пр}^{\Sigma} + \delta} \qquad (7)$$

где δ – постоянная величина, определяемая экспериментально.

Для удобства работы и простоты нахождения величин $C_{x\,пр}^{\Sigma}$ и $C_{\beta\,пр}^{\Sigma}$ условия анализа предполагают линейный характер зависимостей $J_{x\,эт} = f(C_{эт})$ и $J_{\beta\,эт} = f'(C_{эт})$.

Линейность первой функции обеспечивается подбором наполнителя эталонных образцов, линейность второй – фильтрованием отраженного β –излучения источника $^{90}Sr^{2}$.

Определять содержание марганца и железа описываемым способом можно в том случае, если исследуемый материал содержит не более 0,n % хрома и элементов с атомным номером $\mathfrak{Z} > 26$ (в сумме).

Нижний предел определяемых содержаний составляет I% Fe (или Mn), верхний предел- 60-70% Fe (или Mn).

Метод опробован при анализе Никопольских марганцевых руд и продуктов их обогащения, Каражальских марганцевых руд и некоторых стандартных образцов руд и концентратов.

Метод рекомендуется для определения марганца по Ш категории при содержании его от 7 до 20% (см. табл.I) и железа по IУ категории при содержании его от 2 до 70%.

По данным авторов инструкции точность рентгенорадиометрического определения марганца и железа (экспериментальная среднеквадратичная погрешность при повторных анализах) составляет ± (0,2-0,8)% абс. определяемого элемента при суммарном содержании марганца и железа < I0% абс. и ± (0,3 - 0,5)% абс. при суммарном содержании марганца и железа > I0% абс. (табл. 2).

Таблица I

Допустимые расхождения[5]

Содержание Fe_2O_3, Mn,%	Допустимые расхождения, отн.% Fe_2O_3	Mn
60-69,99	2,0	-
50-59,99	2,8	-
40-49,99	2,6	-
30-39,99	3,0	-
20-29,99	4,0	-
I0-I9,99	6,0	4,0
5- 9,99	I2	5,5
2- 4,99	20	-

Таблица 2

Расхождения по данным авторов

Содержание, %		Среднеквадратичная погрешность отн. %	
Fe	Fe_2O_3, Mn	Fe	Mn
42 - 48,99	60-69,99	0,7	0,6
35 - 41,99	50-59,99	0,7	0,7
28 - 34,99	40-49,99	0,8	0,8
21 - 27, 99	30-39,99	I,2	0,9
I4 - 20,99	20-29,99	I,4	I,2
7 - I8,99	I0-I9,99	I,9	I,6
3,5- 6,99	5- 9,99	6-8	4-2
I,4- 3,49	2- 4,99	I0-6	I0-4

Реактивы и материалы[x)]

I. Кальций углекислый х.ч.

2. Натрий углекислый кислый х.ч.

3. Хром азотнокислый х.ч.

4. Двуокись кремния сп.ч., х.ч.

5. Двуокись титана х.ч.

6. Окись железа х.ч.

7. Окись марганца х.ч.

8. Окись хрома безводная х.ч.

9. Четырехокись ванадия х.ч.

I0. Чистый кварцевый песок, не содержащий элементов с атомным номером $Z > 28$.

II. Полистирол в виде пудры или суспензионный марки Б (Кусковский завод Московской обл.).

I2. Стандартные образцы состава (СОС) железных и марганцевых руд и концентратов (ВНИИСО, г. Свердловск).

x) Реактивы 2, 6, 7,8 необходимы для приготовления дифференциальных фильтров и эталонных проб; реактивы I-9 и II-для приготовления и балансировки дифференциальных фильтров.

Аппаратура и оборудование

1. Рентгенорадиометрическая установка типа "Феррит" или другая установка, позволяющая одновременно определять интенсивность характеристического рентгеновского излучения марганца и железа исследуемой пробы и интенсивность отраженного β-излучения.

2. Радиоизотопные источники Tm^{170} активностью 0,1-0,5 г-экв. Ra и ^{90}Sr, тип БИС-1.

3. Пресс гидравлический на 150-200 кг/см^2 (школьный пресс завода "Физприбор № 2").

4. Весы аналитические АДВ-200.

5. Ступка яшмовая с пестиком диаметром 10-12 см.

6. Ступка фарфоровая с пестиком диаметром 15-17 см.

7. Прессформа (такая же, как в комплекте прибора "Минерал-8").

Подготовка к анализу

1. Подготовка дифференциальных фильтров

Марганцевый, хромовый и ванадиевый дифференциальные фильтры готовят из окисных соединений марганца, хрома и ванадия. Поверхностная плотность фильтрующего элемента в каждом фильтре должна быть ~ 10 мг/см^2. Необходимое для этого количество фильтрующего соединения тщательно перемешивают с ~ 200 мг полистирола и из полученной смеси прессуют плоскопараллельные диски-таблетки[4]. Пару фильтров для выделения характеристического излучения марганца - ванадиевый и хромовый - истирают в канале измерения рентгеновского излучения марганца по первичному излучению, рассеянному на Al_2O_3 или SiO_2 и по K_α - линиям железа и титана. Относительный разбаланс данной пары фильтров по энергиям рассеянного излучения Δ_0 допускается не более 4% отн., а по K_α - линиям железа и титана он должен быть практически равен нулю[x]. При этом обычные

---

x) При этом разностный эффект результатов измерения с данной парой фильтров реактивов SiO_2 и Fe_2O_3 должен быть одинаков по знаку и близок по величине.

приемы балансировки фильтров[x)] можно сочетать с диафрагмированием хромового фильтра (уменьшением его поверхности). Это позволяет снижать разбаланс фильтров за счет различия в флуоресценции самих фильтрующих элементов (бо́льшей от хрома, чем от ванадия).

В паре фильтров для выделения характеристического излучения железа (хромовый и марганцевый фильтры) хромовый фильтр, сбалансированный ранее указанным способом, более не юстируется. Марганцевый фильтр юстируют по $K_{\alpha,\beta}$ - линиям марганца таким образом, чтобы разбаланс по этим линиям данной пары фильтров был практически равен нулю и чтобы переходный коэффициент ξ_x равнялся коэффициенту ξ_β. Это осуществляют, изменяя поверхностную плотность марганцевого фильтра и вводя в этот фильтр хром. Практически поверхностную плотность уменьшают, снимая равномерно небольшой слой фильтра наждачной бумагой. Хром вводят в фильтр следующим образом: концентрированный водный раствор азотнокислого хрома наносят равномерно ватным тампоном на папиросную бумагу и эту бумагу после ее высыхания накладывают на марганцевый фильтр. Марганцевый фильтр юстируют после приготовления эталонных проб, подбора необходимой толщины медной фольги для фильтрования отраженного бета-излучения и определения параметра ξ_β.

2. Подготовка аппаратуры

В соответствии с указаниями инструкции к анализирующей аппаратуре определяют положение дискриминатора, при котором наблюдается максимум интенсивности рентгеновского излучения марганца, и устанавливают оптимальную ширину окна амплитудного анализатора.

Расстояния между источником ^{170}Tm и мишенью, между пробой и детектором рентгеновского излучения, а также между пробой и бета-источником ^{90}Sr выбирают такие, чтобы для содержаний 60-70% Mn утроенная величина статистической точности измерений рентгеновского и отраженного β -излучений составляла соответственно $\pm 0{,}7-0{,}8\%$ Mn и $\pm 0{,}8-0{,}9\%$ Mn при продолжительности наблюдения 1 мин.

x) Путем изменения поверхностной плотности и частично состава фильтра при введении алюминиевой или иной фольги.

Статистические среднеквадратичные ошибки σ рассчитывают по формулам: $\sigma_1 = \frac{C_{пр}\sqrt{N'_{пр}+N''_{пр}}}{N'_{пр}-N''_{пр}}$; $\sigma_2 = \frac{C_{пр}\sqrt{N_{\beta пр}}}{N_{\beta пр}-N_{\beta о}}$

где $N'_{пр}$, $N''_{пр}$ – скорости счета от пробы при измерении с хромовым и ванадиевым дифференциальными фильтрами, имп/мин;

$N_{\beta пр}$, $N_{\beta о}$ – скорости счета β – излучения, отраженного от исследуемой пробы и пробы, не содержащей марганца и железа (кварцевый песок), имп/мин.

Для оценки этих ошибок можно использовать эталонные пробы.

3. Приготовление эталонных проб

Исходным материалом для приготовления эталонных проб служат:

а) проба с максимально возможным (60–70% Mn) и надежно установленным содержанием марганца (С) и практически нулевым содержанием железа и элементов с атомным номером $Z > 26$ (или реактив Mn_2O_3); эта проба используется в качестве исходного эталона.

б) кварцевый песок (или легкая фракция вмещающих пород), практически не содержащая марганца, железа и элементов с $Z > 26$.

в) кальций углекислый ч.д.а.

г) натрий углекислый кислый (бикарбонат) х.ч.

Подготовка эталонных проб заключается в подборе "наполнителя" с такими же абсорбционными параметрами, как и в исходном эталоне, и в приготовлении на основе этого наполнителя и исходного эталона промежуточной по содержанию марганца смеси.

Практически нужный наполнитель подбирают следующим образом. Из кварцевого песка и исходного эталона приготовляют промежуточную смесь с отношением исходных компонентов I:I. Измеряют интенсивность рентгеновского излучения марганца от смеси и от исходного эталона и разбаланс хромового и ванадиевого фильтров по рассеянному излучению на кварцевом песке (или на реактиве SiO_2). Результаты измерений наносят на график, откладывая по оси ординат интенсивность излучения, по

оси абсцисс- содержание марганца, и соединяет прямой точку исходного эталона с точкой разбаланса фильтров. Если при этом точка смеси располагается ниже этой прямой, в исходный наполнитель вносят добавку "легкой" фракции (сода)[x]. Затем на основе этого нового наполнителя (с добавкой) и исходного эталона готовят новую смесь с тем же отношением исходных компонентов (I:I) и измеряют интенсивность рентгеновского излучения марганца от этой смеси.

Таким образом поступают до тех пор, пока точки смеси и конечного наполнителя не попадут на заданную прямую, соединяющую точку исходного эталона с точкой разбаланса фильтров. Конечный наполнитель и конечная промежуточная смесь также принимаются за эталоны. Если в качестве исходного наполнителя используют легкую фракцию вмещающих пород, в которой присутствуют значимые количества марганца и железа (допускается не более I-2% Fe и столько же марганца), то их содержание учитывается в процессе подготовки эталонных проб.

4. Фильтрование отраженного бета-излучения источника ^{90}Sr

Отраженное β-излучение ^{90}Sr фильтруют, перекрывая окна счетчиков СБТ-II медной фольгой. Толщину фольги (~ 50 микрон) подбирают экспериментально по результатам измерения интенсивности β-излучения источника ^{90}Sr, отраженного от эталонных проб (J_β). Оптимальной является наименьшая толщина, при которой график $J_\beta = f'(C)$ для данных эталонных проб прямолинеен. Практически фольгу нужной толщины получают из более толстой, частично растворяя ее в разбавленной азотной кислоте.

Если в эталонных пробах присутствует железо, то при построении графика $N_\beta = f'(C)$ принимают, что C представляет суммарное содержание марганца и железа: $C^{\Sigma}_{пр} = C^{Mn}_{пр} + \xi_\beta C^{Fe}_{пр}$ (ориентировочная величина параметра ξ_β составляет I,05).

Чтобы исключить случайные ошибки как при изготовлении эталонных проб, так и при подборе толщины фольги, необходимые измерения повторяют 3-5 раз.

---

x) В противном случае в исходный наполнитель вносят добавку "тяжелой" фракции- реактив $CaCO_3$.

5. Определение переходных коэффициентов ξ_β и ξ_x

Переходный коэффициент ξ_β определяют следующим образом: на основании измерений интенсивности β – излучения ^{90}Sr, отраженного от пробы чистого реактива Mn_2O_3 ($J_{\beta Mn_2O_3}$), находят значение коэффициента K_0 в выражении (3).

$$K_0 = \frac{J_{\beta Mn_2O_3}}{\bar{Z}_{Mn_2O_3}} = \frac{J_{\beta Mn_2O_3}}{19,83}$$

На графике $J_\beta = f'(C)$, построенном по результатам измерения J_β от эталонных проб (так называемый эталонировочный график), выбирают произвольную точку "Р" с координатами C_P^{Mn}, $J_{\beta P}$ и рассчитывают величину $J'_{\beta P}$ для случая полной замены марганца в этой гипотетической пробе железом. На основании выражения (8)

$$J'_{\beta P} = J_{\beta P} + K_0 Z_{Mn} \left(\frac{Z_{Fe}}{Z_{Mn}} - 1 \right) C_P^{Mn}$$

где Z_{Mn}, Z_{Fe} – атомные номера марганца и железа.

Далее, на том же эталонировочном графике находят содержание марганца $C_P'^{Mn}$ соответствующее рассчитанному значению $J'_{\beta P}$.

Коэффициент ξ_β определяют как отношение $\frac{C_P'^{Mn}}{C_P^{Mn}}$, то есть, $\xi_\beta = \frac{C_P'^{Mn}}{C_P^{Mn}}$.

Переходный коэффициент ξ_x определяют по результатам измерений интенсивностей рентгеновского излучения железа $J_{x\,пр}^{Fe}$ и марганца $J_{x\,пр}^{Mn}$ от пробы с надежно установленными содержаниями этих компонентов (порядка 20-30% каждого):

$$\xi_x = \frac{J_{x\,пр}^{Fe}}{C_{пр}^{Fe}} : \frac{J_{x\,пр}^{Mn}}{C_{пр}^{Mn}}$$

Для этого может быть использована также искусственная смесь, приготовляемая из эталонного наполнителя, реактива Mn_2O_3 и магнетитового концентрата.

При балансировке марганцевого дифференциального фильтра (см. выше) добиваются равенства переходного коэффициента ξ_x и коэффициента ξ_β: $\xi_x = \xi_\beta = \xi$.

6. Определение константы δ

Константу δ определяют по результатам измерений интенсивности рентгеновского излучения марганца $J_{x\,пр}^{Mn}$ и железа $J_{x\,пр}^{Fe}$ и интенсивности β-излучения $J_{\beta\,пр}$, отраженного от нескольких проб различного состава с известным содержанием марганца ($C_{пр}^{Mn} \approx$ I0-40%) и железа ($C_{пр}^{Fe} \approx$ 0-5%).

С помощью эталонировочных графиков $J_x^{Mn} = f(C)$ и $J_\beta = f'(C)$ находят величины $C_{x\,пр}^{Mn}$, $\xi C_{x\,пр}^{Fe}$, $C_{\beta\,пр}^{\Sigma}$, выраженные в процентах марганца и соответствующие измеренным от пробы значениям $J_{x\,пр}^{Mn}$, $J_{x\,пр}^{Fe}$, $J_{\beta\,пр}$.

Величину δ рассчитывают по формуле:

$$\delta = C_{x\,пр}^{\Sigma} \cdot \frac{\left(C_{\beta\,пр}^{\Sigma} - C_{пр}^{Mn} - \xi C_{пр}^{Fe}\right)}{\left(C_{пр}^{Mn} + \xi C_{пр}^{Fe} - C_{x\,пр}^{\Sigma}\right)},$$

где $C_{x\,пр}^{\Sigma} = C_{x\,пр}^{Mn} + \xi \cdot C_{x\,пр}^{Fe}$.

Для определения константы δ используют пробы, существенно отличающиеся от эталонных проб по химическому составу. Таковыми являются пробы, для которых $C_{x\,пр}^{\Sigma} > C_{\beta\,пр}^{\Sigma}$ и наоборот, $C_{x\,пр}^{\Sigma} < C_{\beta\,пр}^{\Sigma}$.

Правильность приготовления эталонных проб и определения констант ξ_x, ξ_β и δ контролируется результатами раздельного рентгенорадиометрического определения марганца и железа в стандартных образцах марганцевых и железных руд и их концентратов по рекомендуемому ходу анализа.

Ход анализа

I. Подготовка проб к анализу

Пробу, измельченную до ~ 200 меш, насыпают в две установленные на специальной подставке тарелочки (кассеты) несколько выше их бортиков и чистой стеклянной пластинкой уплотняют и разравнивают поверхность пробы с одинаковым усилием, чтобы насыпная плотность была приблизительно постоянной. Навеска пробы для заполнения одной тарелочки составляет 7-I4 г в зависимости от состава пробы.

2. Измерение интенсивности рентгеновского излучения марганца и железа и отраженного β-излучения источника ^{90}Sr

При рентгенорадиометрическом анализе непосредственно измеряемой величиной является скорость счета импульсов N, обусловленная попаданием на детектор соответствующего излучения.

Одну тарелочку с пробой устанавливают в зону облучения рентгеновским излучением мишени (рр-канал), вторую - в зону облучения бета-источником (β-канал). С выбранной экспозицией наблюдений ($\sim$ I мин.) измеряют скорость счета от пробы в первой тарелочке в рр-канале поочередно с марганцевым ($N'_{пр}$) хромовым ($N''_{пр}$) и ванадиевым ($N'''_{пр}$) фильтрами. Одновременно измеряют скорость счета от пробы во второй тарелочке по β - каналу ($n_{пр}$).

Записав результаты измерений в журнале наблюдений, меняют местами тарелочки с пробой и снова измеряют скорости счета по обоим каналам.

Интенсивностью рентгеновского излучения марганца считают среднюю разность скоростей счета, измеренных по рр-каналу с ванадиевым и хромовым фильтрами: $N^{Mn}_{x\,пр}=(N'_{пр}-N''_{пр})_{ср}$.

Интенсивностью рентгеновского излучения железа считают среднюю разность скоростей счета, измеренных по рр- каналу с хромовым и марганцевым фильтрами:

$$N^{Fe}_{x\,пр}=(N''_{пр}-N'''_{пр})_{ср}$$

Интенсивностью отраженного β-излучения источника ^{90}Sr от пробы считают среднее значение скорости счета по β-каналу: $N_{\beta\,пр}=(n_{пр})_{ср}$.

Если количество исследуемого материала недостаточно для заполнения двух тарелочек, то измерение в рр-канале и в β - канале выполняют последовательно с одной тарелочкой.

Под излучение мишени и бета-источника устанавливают тарелочки с разными пробами. После двукратных измерений скоростей счета от каждой пробы тарелочки меняют местами. Таким образом осуществляют одновременные измерения двух разных проб последовательно в одном и в другом каналах.

Все измерения интенсивности рентгеновского излучения марганца и железа выполняют в "пике" марганца, то есть, при таком положении дискриминатора, при котором наблюдается максимум характеристического излучения марганца от исходного эталона. Положение пика в процессе анализа контролируют по показаниям соответствующего индикатора прибора от исходного эталона. Изменение показаний свидетельствует о смещении пика. Его возвращают в исходное положение, изменяя высокое напряжение или коэффициент усиления.

Измерение партии исследуемых проб начинают и заканчивают измерением эталонных проб.

3. Построение эталонировочных графиков $N_x^{Mn}=f(C), N_\beta=f'(C)$

Эталонировочные графики строят ежедневно по средним результатам измерения N_x^{Mn} и N_β от эталонных проб. Координатами служат содержание марганца и интенсивности излучения N_x^{Mn} и N_β. Через полученные точки проводят прямую (рис. I,2).

При тщательно подобранном по абсорбционным свойствам эталонном наполнителе для построения эталонировочного графика рр-канала $N_x^{Mn}=f(C)$ достаточно соединить прямой точку (N_x^{Mn}, C) исходного эталона с точкой разбаланса фильтров $(N_x=\Delta_0,\ C=0)$.

При построении эталонировочного графика бета-канала прямую проводят через две точки $(N_\beta,\ C)$ исходного эталона и наполнителя.

Если в эталонных пробах присутствует железо, то при построении графика $N_\beta=f'(C)$ за величину C принимают суммарное содержание марганца и железа: $C_{пр}^{\Sigma}=C_{пр}^{Mn}+\xi_\beta C_{пр}^{Fe}$

4. Определение содержания марганца и железа

а) по эталонировочным графикам $N_x^{Mn}=f(C)$ и $N_\beta=f'(C)$ находят величины $C_{x\,пр}^{Mn}$, $(C_x^{Fe}\cdot\xi_x)_{пр}$ и $C_{\beta\,пр}^{\Sigma}$, соответствующие измеренным от пробы значениям $N_{x\,пр}^{Mn}$, $N_{x\,пр}^{Fe}$ и $N_{\beta\,пр}$.

б) На основе величин $C_{\beta\,пр}^{\Sigma}$ и $C_{x\,пр}^{\Sigma}=C_{x\,пр}^{Mn}+(C_x^{Fe}\cdot\xi_x)_{пр}$ по формуле (7) рассчитывают искомое суммарное содержание в пробе марганца и железа $C_{пр}^{\Sigma}$ в % Mn.

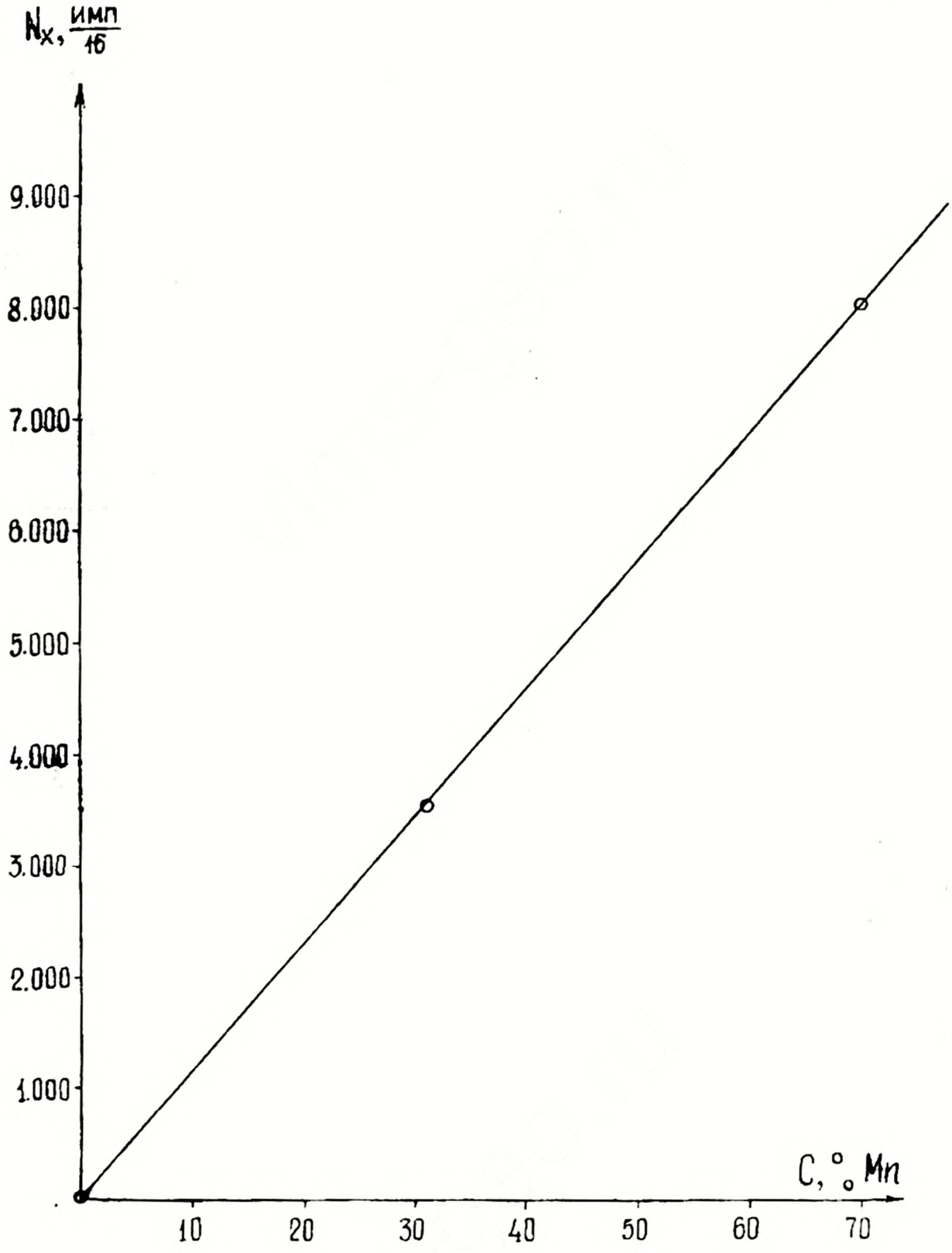

Рис.I. Эталонировочный график рр-канала $N_x = f(C)$

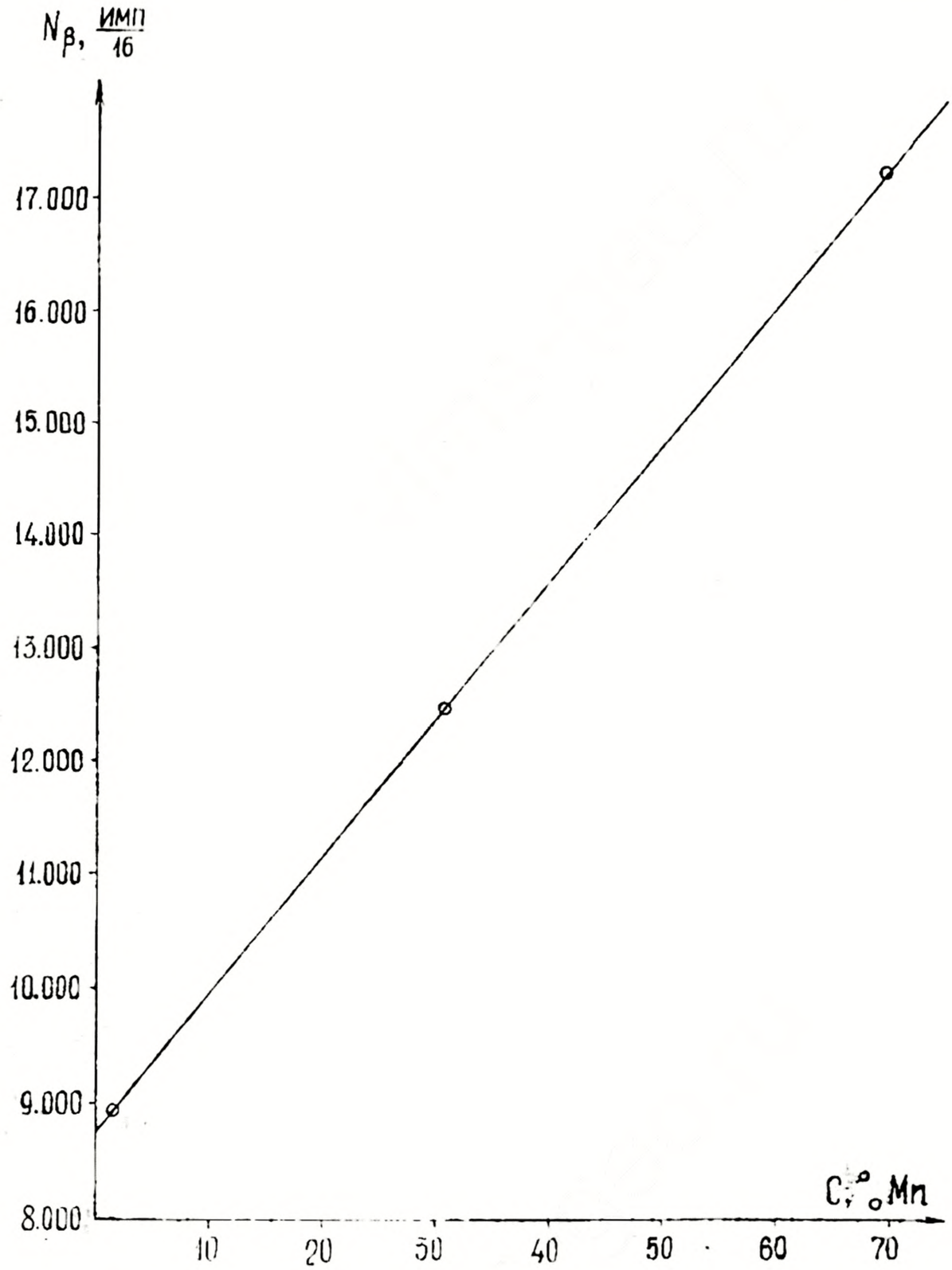

Рис.2. Эталонировочный график бета-канала $N_\beta = f'(C)$.

Таблица 3

Форма записи и пример расчетов при РР определении железа и марганца

№ п/п	№ проб	РР-канал: Скорости счета с фильтрами (ф) от двух порций проб[x)]: I-я порция		2-я порция		Ср. величина интенсивности флуоресценции		$C_x^{Fe}\cdot\xi_x$ / C_x^{Mn}		C_x^{Σ}	$(a\xi_x)$	бета-канал: Скорости счета от двух порций проб[x)]: I-я порция	2-я порция	Среднее	C_β^{Σ}	Результаты расчетов		
		$Mn_ф=N'$; $Cz_ф=N''$; $N_{x_1}^{Fe}=N'-N''$	$Cz_ф=N''$; $V_ф=N'''$; $N_{x_1}^{Mn}=N''-N'''$	$Mn_ф=N'$; $Cz_ф=N''$; $N_{x_2}^{Fe}=N'-N''$	$Cz_ф=N''$; $V_ф=N'''$; $N_{x_2}^{Mn}=N''-N'''$	$N_x^{Fe}=\frac{N_{x_1}^{Fe}+N_{x_2}^{Fe}}{2}$	$N_x^{Mn}=\frac{N_{x_1}^{Mn}+N_{x_2}^{Mn}}{2}$	% Mn	% Mn; находят по эталонирован. графику рис.I $N_x^{Mn}=f(C)$	$=C_x^{Fe}\cdot\xi_x+C_x^{Mn}$ % Mn	$=\frac{C_x^{Fe}\cdot\xi_x}{C_x^{Mn}}$	n_3, n_4; $N_{\beta_1}=\frac{n_3+n_4}{2}$	n_1, n_2; $N_{\beta_2}=\frac{n_1+n_2}{2}$	$N_\beta=\frac{N_{\beta_1}+N_{\beta_2}}{2}$	находят по эталонирован. графику рис.2 $N_\beta=f'(c)$, % Mn	$C_{\beta\,пр}^{\Sigma}=C_{x\,пр}^{\Sigma}\cdot\frac{C_{\beta\,пр}^{\Sigma}+\delta}{C_{x\,пр}^{\Sigma}+\delta}$ % Mn	$C_{пр}^{Mn}=\frac{C_{\beta\,пр}^{\Sigma}}{1+(a\xi_x)_{пр}}$ % Mn	$C_{пр}^{Fe}=\frac{C_{пр}^{\Sigma}-C_{пр}^{Mn}}{\xi_x}$ % Fe
I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9
I.	Исходный эт-н (реактив M_2O_3) 69,7% Mn		I05I8 2316 8002		I0385 2324 80II		8006					I7277 I7253 ср.I7265	I7I42 I7I68 I7I55	I72I0				
2.	Промеж. эталон 30% Mn 0,84% Fe		4853 I869 3484		4877 I377 3500		3492					I25I2 I2452 Ср. I2482	I2483 I2437 I2460	I247I				
3.	Эталонный наполнитель 0% Mn; I,43% Fe		938 899 84		94I 905 36		35					89II 8928 Ср. 8920	8927 8947 8937	8928				
4.	СО-80 в паспорт: 4,[illegible]% Mn 14,58% Fe	207I II98 878	II98 886 307	2II0 I204 906	I204 899 305	892	306	7,6	2,5	I0,I	3,04	I38II I8682 Ср. I8747	I3732 I9698 I37I5	I373I	4I,I	20,4	5,I	I4,7
5.	СО 44б паспорт: 47,5% Mn I,[illegible]% Fe	7I39 6919 220	6919 I757 5I62	7I02 6930 I72	6930 I755 5I75	I96	5I69	I,55	44,95	46,5	0,0845	I4662 I476I Ср I47II	I4753 I4789 I4772	I474I	49,4	48,5	46,9	I,5
							Примерные результаты балансирования фильтров											
6.	Реактив Mn_2O_3	I053I I05I8 + I3		I0825 I0385 -I0														
7.	Реактив Fe_2O_3		3473 3423 +50		34I5 3403 + I2													
8.	Реактив SiO_2	-	824 785 + 39	-	800 775 + 25													
9.	Реактив TiO_2		I063 I059 + 4		I064 I070 - 6													

ПРИМЕЧАНИЯ: I) В таблице даны результаты измерений на установке "феррит" в имп/I6 (без учета коэффициента пересчета прибора I:I6) при экспозиции наблюдений ~ 64 сек.

2) Эталонный наполнитель представляет смесь из двух весовых частей кварцевого песка и одной весовой части двууглекислого натрия

3) Значения $C_{пр}^{\Sigma}$ рассчитывались при условии, что $\delta = 20$.

в) По найденным для пробы значениям $C^{Mn}_{x\,пр}$, $(C^{Fe}_x \cdot \xi_x)_{пр}$ определяют условное отношение содержания железа к марганцу

$$(\xi_x \alpha)_{пр} = \frac{(C^{Fe}_x \cdot \xi_x)_{пр}}{C^{Mn}_{x\,пр}}$$

г) На основе величин $C^{\Sigma}_{пр}$ и $(\xi_x \alpha)_{пр}$ по формулам (5) и (6) рассчитывают истинное содержание в пробе марганца $C^{Mn}_{пр}$ (в %% Mn) и железа $C^{Fe}_{пр}$ (в %% Fe).

Для расчетов достаточно логарифмической линейки.

Техника безопасности

При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности, предусмотренные при работе с радиоактивными источниками. Подробно эти вопросы изложены в инструкции по работе с прибором "Феррит"[3] .

Литература

I. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. Из-во физ.-мат. лит. Москва, I969.

2. Долгирев Е.И., Николаев В.Н. Прибор для измерения эффективного атомного номера образцов горных пород, руд и минералов. Сб. "Геофизическое приборостроение" вып.I4, I962, МГ и ОН СССР.

3. Инструкция по работе с прибором "Феррит". Москва, ВИМС, I967.

4. Методические указания по проведению флуоресцентного-рентгено- радиометрического анализа. Методические указания НСАМ № 3. Москва, ВИМС, I968.

5. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Москва, ВИМС, I978.

6. Ядерно-физические методы анализа вещества. М., Атомиздат, I97I.

7. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, I973.

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 № 21. Л-54637. 12.XI.74г. Тираж 400.
Ротапринт ОЭП ВИМСа

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
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 близких 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