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



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция №158-ЯФ

СТРОНЦИЙ

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 №158-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

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

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. инструкция № 158-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб – III категория.

(Протокол № 3I от I.II.78 г.)

Председатель НСАМ Г.В.Остроумов

Председатель секции ядерно-физических методов А.Л.Якубович

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № I58-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 Научным советом по аналитическим методам (протокол № 3I от I.II. 78 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I сентября I978г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ[x/]

Сущность метода

Методика флуоресцентного рентгенорадиометрического определения стронция[1,4], разработанная Б.А.Лешиным и М.Г.Осиповой, заключается в измерении интенсивности K_α -линий характеристического излучения стронция, возбуждаемого с помощью радиоизотопного источника в пробах, приготовленных в виде "тонкого" слоя (поверхностная плотность I0 мг/см^2).

Для выделения K_α - линий стронция из спектра вторичного излучения пробы используют дифференциальные фильтры из соединений брома (NaBr) и рубидия (RbCl).

Методика позволяет определять стронций в порошковых пробах руд, горных пород, сухих остатков и минералов при содержании его от 0,I до 50%.

Определению стронция мешают иттрий, рубидий, ртуть, таллий, свинец и уран, в присутствии которых получаются завышенные результаты (см.табл. I).

Методика рекомендуется для определения стронция, если мешающие элементы присутствуют в количествах, не вызывающих существенных погрешностей в его определении. Если же мешающие элементы присутствуют в значительных количествах, и содержание их известно, то методика может применяться, но из результата анализа следует вычесть поправку, которую на-

x/ Внесена в НСАМ комплексной радиометрической партией Туркменской геологической экспедиции УГ СМ ТССР, I968 г, и дополнена лабораторией ядерно-физических исследований объединения "Узбекгидрогеология", I977 г. С изданием настоящей инструкции должна быть изъята из употребления инструкция НСАМ № 95-ЯФ.

ходят, умножая содержание мешающего элемента, выраженное в процентах, на его стронциевый эквивалент.

Таблица I

Количество стронция, эквивалентное I% мешающего элемента (стронциевый эквивалент)

Мешающий элемент, I%	Y	Rb	Hg	Tl	Pb	U
Эквивалентное содержание стронция, %	0,9–I,I	0,I–0,I5	0,2	0,0I	0,0I	0,2–0,4

Погрешности рентгенорадиометрического определения стронция укладываются в допустимые расхождения (см.табл. 2).

Таблица 2

Допустимые расхождения[2]

Содержание SrO,%	Допустимые расхождения, отн.% ($\mathcal{D}_{доп}$)
I0 – I9,99	I4
5 – 9,99	I8
2 – 4,99	23
I – I,99	28
0,5–0,99	36
0,2–0,499	44
0,I–0,I99	54

В табл. 3 приведены фактические расхождения между повторными определениями по данным авторов для содержаний стронция от I0 до 50%.

Таблица 3

Расхождения между повторными определениями по данным авторов

Содержание SrO,%	Фактические расхождения, отн.% ($\mathcal{D}_{эксп.}$)	Запас точности ($\mathcal{D}_{доп}/\mathcal{D}_{эксп}$)
I0 – I9,99	8,6I	I,6
20 – 29,99	8,92	
30 – 39,99	8,90	
40 – 49,99	9,22	

Реактивы и материалы

I. Натрий бромистый х.ч. (3 г).

2. Рубидий хлористый х.ч. (3 г).

3. Стронций углекислый х.ч. (20 г).

4. Двуокись циркония х.ч. (3 г).

5. Ацетон (4 мл на каждую пробу).

6. Канифоль,раствор в ацетоне.Консистенция раствора должна быть такова, чтобы фильтровальная бумага, смоченная им, не коробилась (I мл на I0 проб).

7. Фильтровальная бумага.

8. Чертежная бумага.

9. Парафин х.ч. (0,3 г на одну пробу).

I0.Эталоны и "пустая"(нулевая) проба.В качестве эталонов используют искусственные пробы, приготовленные на основе пустой породы, близкой по вещественному составу к анализируемой, либо из пробы такого же состава, содержание стронция в которых установлено многократными химическими определениями. При анализе проб, содержащих до 5% стронция, применяют эталон с I-5% стронция; при определении более высоких содержаний – эталон с бо́льшим содержанием стронция. В качестве "пустой" пробы применяют либо ту же основу, которая использовалась для приготовления эталона,либо пробу, не содержащую стронция и близкую по составу к исследуемым пробам. Использование в качестве "пустой" пробы тонкорастертого кварцевого песка не вызывает существенных погрешностей в определении стронция.

Эталоны приготовляют следующим образом. Навеску "пустой" пробы (3-5 г) и навеску углекислого стронция помещают в агатовую ступку, добавляют этиловый спирт (на одну весовую часть смеси пять весовых частей спирта) и тщательно перемешивают. Полученную смесь высушивают. Содержание стронция в приготовленном эталоне рассчитывают, исходя из количества взятых веществ. Правильность приготовления эталонов проверяют, определяя содержание в них стронция химическим или спектральным методом.

Аппаратура

I. Рентгенорадиометрические анализаторы "Минерал-3", РПС4-0I или другая аппаратура аналогичного назначения.

2. Радиоизотопный источник тулий-I70 активностью 0,02-0,2 г. экв.радия[x/].

3. Аналитические или торзионные весы на 200 мг.

4. Ступки агатовые с пестиками.

5. Ступки фарфоровые с пестиками.

6. Пресс гидравлический на I50-200 кг/см^2 (школьный пресс, выпускаемый заводом "Физприбор").

7. Фарфоровые тигли.

8. Прессформа, входящая в комплект прибора "Минерал-3", РСП4-0I.

Ход анализа

I. Подготовка проб к анализу

а) Пробы, содержащие от 0,I до I0% стронция

Навеску 30-34 мг пробы, растертой до 0,074 мм (-200 меш) берут на торзионных или аналитических весах с точностью до 0,I мг.

Из фильтровальной бумаги просечкой нарезают 20-30 кружков диаметром 54 мм и укладывают их на дно стакана, входящего в комплект прибора. В стакан вминчивают вкладыш, через отверстие которого всыпают в стакан пробу и наливают 3-4 мл ацетона[xx/]. Стакан закрывают резиновой крышкой, несколько раз сильно встряхивают и ставят на ровную горизонтальную площадку. После того, как ацетон профильтруется через бумагу, пробу вынимают из стакана, смачивают ее 5-6 каплями раствора канифоли, высушивают в течение I-2 минут на воздухе и вставляют в оправу.

б) Пробы, содержащие от I0 до 50% стронция

Анализируемые и эталонные пробы прессуют в виде плоскопараллельных дисков одинакового диаметра (34 мм) с одина-

x/ При работе с аппаратурой, не рассчитанной на использование радиоизотопного источника тулий-I70, для возбуждения характеристического излучения стронция применяют источник кадмий-I09 активностью 5-I0 мкюри.

xx/ Ацетон является токсическим веществом, поэтому работу с ним выполняют под тягой.

ковой для всех и равномерной поверхностной плотностью.

Навеску 90 мг истертой до 0,074 мм (-200 меш) пробы и 300 мг парафина помещают в фарфоровый тигель и нагревают на плитке при перемешивании тонкой металлической палочкой. Тигель снимают с плитки и продолжают перемешивать до застывания массы. Остывшую массу извлекают из тигля в еще мягком состоянии, помещают в пресоформу, на дно которой положен диск из чертежной бумаги, закрывают сверху также диском из чертежной бумаги, вкладывают поршень и прессуют гидравлическим прессом до получения таблетки равномерной толщины. Готовую таблетку выталкивают поршнем и маркируют простым карандашом.

Такой способ подготовки проб можно применять и для определения стронция при его содержании менее I0%.

Таким же способом приготовляют таблетки с эталонами.

2. Подготовка прибора

Прибор настраивают на K_{α} - линию стронция по прилагаемой к нему инструкции[3]. Чтобы обеспечить максимальную чувствительность прибора, следует установить такую ширину окна дискриминатора и такой коэффициент усиления, при которых отношение корня квадратного из скорости счета фона к полезному сигналу будет наименьшим.

Дифференциальные фильтры приготовляют из соединений брома ($NaBr$) и рубидия ($RbCl$) способом, рекомендованным в инструкции к прибору[3]. Для балансировки фильтров используют ZrO и $NaBr$, нанесенные на фильтровальную бумагу таким же способом, как и пробы. Величина разбаланса не должна превышать 0,2-0,5%.

3. Определение содержания стронция

I. Оправу с пробой вставляют в одно из гнезд прободержателя.

2. Прободержатель вводят в окно штатива прибора и устанавливают его так, чтобы излучение падало на пробу.

3. Измеряют скорость счета от пробы (имп/мин) с фильтрами из рубидия $N'(Rb)$ и брома $N''(Br)$, делая по два измерения с каждым фильтром (N'; N''; N''; N').

Таблица 4

Форма записи и пример расчета результатов анализа

№№ проб	Вес мг	Скорость счета с фильтрами (тыс.в мин.) N'(Rb)	N''(Br)	N'–N''	Δ	J=Δ-Δ₀	K	C %Sr
"Пустая" проба	32	47,63	45,80	I,83				
		47,72	45,83	I,89	I,86			
Эталон	3I,4	70,72	56,4I	I4,3I				
		70,38	55,92	I4,46	I4,39	I2,53	6,03	2,4I
40829	3I,I	53,50	50,93	2,57				
		53,42	50,92	2,50	2,53	0,67		

$\Delta_o = I,86$

$\Delta_{эт} = I4,39$

$\Delta_{пр} = 2,53$

$J_{эт} = \Delta_{эт} - \Delta_o = I2,53$

$J_{пр.} = \Delta_{пр} - \Delta_o = 0,67$

$$K = \frac{C_{эт} \cdot m_{эт}}{J_{эт}} = \frac{2,4I \cdot 3I,4}{I2,53} = 6,03$$

$$C_{пр} = K \frac{J_{пр}}{m_{пр}} = \frac{6,03 \cdot 0,67}{3I,I} = 0,I3\%.$$

Эталонную и "пустую" пробы измеряют в начале, в конце и два-три раза в течение рабочего дня.

Результаты измерений записывают в журнал. Форма записи показана в табл. 4.

4. Вычисление результатов анализа

Содержание стронция в пробе ($C_{пр}$) вычисляют по формуле:

$$C_{пр} = K \frac{J_{пр}}{m_{пр}}, \qquad (I)$$

где $K = \frac{C_{эт} \cdot m_{эт}}{J_{эт}}$; (2)

$m_{пр}$ и $m_{эт}$ - вес исследуемой и эталонной пробы, мг;

$J_{пр}$ и $J_{эт}$ - величины, пропорциональные интенсивности аналитической линии излучения от исследуемой и эталонной проб.

Величины $J_{пр}$ и $J_{эт}$ определяют следующим образом:

I) По результатам измерений "пустой" пробы определяют среднюю величину разбаланса фильтров Δ_o :

$$\Delta_o = (N'_o - N''_o)_{ср}$$

2) По результатам измерений эталонной и исследуемой проб определяют среднюю величину разности скоростей счета с одним и с другим фильтрами:

$$\Delta_{пр} = (N'_{пр} - N''_{пр})_{ср}$$

$$\Delta_{эт} = (N'_{эт} - N''_{эт})_{ср}$$

3) Определяют значения $J_{пр}$ и $J_{эт}$:

$$J_{пр} = \Delta_{пр} - \Delta_o$$

$$J_{эт} = \Delta_{эт} - \Delta_o$$

4) По известным значениям $m_{эт}$, $J_{эт}$ и $C_{эт}$ рассчитывают по формуле (2) коэффициент К, а затем по формуле (I) определяют содержание стронция в исследуемой пробе.

Пример расчета дан в табл. 4. При одинаковом весе исследуемой и эталонной проб расчет упрощается. При расчете берут средние значения коэффициента К и среднее значение фонового излучения для данного интервала времени.

Литература

I. Методические указания по проведению флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. Методические указания НСАМ № 3, М.,ВИМС, I968 г.

2. Методы лабораторного контроля аналитических работ. Методические указания НСАМ. М.,ВИМС, I975 г.

3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации рентгенорадиометрического анализатора "Минерал-3",I967 г.

4. 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	№ 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 № 45. Л-42541. 2/Х-78 г. Объем 0,8 уч.-изд.л.
Тираж 450

Ротапринт ОЭП ВИМСа

ВИМС
Научным советом по аналитическим методам
[illegible].1974г.

Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии
25 декабря 1974г. Н.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	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±1,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±1,50%	
		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	1
		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	1
IV	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определений могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	1-2
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, 1975г.

gost.e-ecolog.ru