МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Рентгеноспектральные методы

Инструкция № 80-РС

СВИНЕЦ

МОСКВА
1969

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

Рентгеноспектральные методы
Инструкция № 80-РС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от I8 мая I964 г. инструкция № 80 - РС рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - Ш категория - при содержаниях свинца от 0,05 до 5% и для анализа рядовых геохимических проб - УI категория - при содержаниях свинца от 0,05 до 0,00I%.

/ Протокол № I3 от 6 июня I968 г. /

Председатель НСАМ	В.Г. Сочеванов
Председатель секции рентгеноспектральных методов	И.В. Сорокин
Ученый секретарь	Р.С. Фридман

Инструкция № 80-РС рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № 13 от 6 июня 1968 г. / и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 августа 1968 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ[x/]

Сущность метода

Метод рентгеноспектрального определения свинца, предложенный в 1968 г. С.С. Лениным и И.В. Сериковым, основан на измерении интенсивности флуоресцентной $L\beta_{1,2}$ -линии свинца, возникающей при облучении пробы первичными рентгеновскими лучами, источником которых служит рентгеновская трубка с молибденовым анодом. Применение молибденового анода обеспечивает, во - первых, увеличение интенсивности излучения $L\beta_{1,2}$ -линии свинца, а во- вторых , вызывает интенсивное некогерентное рассеяние $K\alpha_1$ -линии молибдена , величина которого зависит от состава проб, что дает возможность внести поправку, чтобы исключить влияние состава. По интенсивности некогерентного рассеяния определяют также интенсивность фона для $L\beta_{1,2}$ -линии свинца. Это позволяет значительно повысить производительность, а также увеличить точность определений за счет снижения статистической ошибки измерения фона. Свинец определяют по методу измерения в толстых слоях [1,3].

Содержание свинца рассчитывают по формуле:

$$\% Pb = K\frac{J_{L\beta_{1,2}}}{J_H} \qquad / I /$$

---

x/ Внесена в НСАМ рентгеноспектральной лабораторией ВИРГа, 1968 г.

где К - коэффициент пропорциональности, экспериментально определяемый по результатам измерения эталона с известным содержанием свинца и рассчитанный по формуле:

$$K = C_{эт} \left(\frac{J_H}{J_{L_{\beta_{1,2}}}}\right)_{эт} \qquad /2/$$

$J_{L_{\beta_{1,2}}}$ - интенсивность $L_{\beta_{1,2}}$ -линии свинца в пробе;

J_H - интенсивность излучения, некогерентно рассеянного пробой;

$\left(\frac{J_H}{L_{\beta_{1,2}}}\right)$ -отношение интенсивности излучения, некогерентно рассеянного эталоном, к интенсивности $L_{\beta_{1,2}}$ -линии свинца в эталоне;

$C_{эт}$ - содержание свинца в эталоне, %.

Основными мешающими элементами являются иттрий, стронций и рубидий. Если их содержание в пробе превышает 0,3%, то применять предлагаемый метод нельзя[x]. В таких случаях пробу предварительно следует разбавить, например, двуокисью кремния так, чтобы содержание мешающих элементов было меньше 0,3%[xx]. Присутствие в пробах до 1% урана и тория не сказывается на результатах определения свинца.

Метод позволяет определять свинец в геологических порошковых пробах разнообразного вещественного состава при его содержании от 0,001 до 5%[xxx]. Методика по точности соответствует допустимым расхождениям /см.табл.1/ для содержаний от 5 до 0,05%[xxxx].

---

x/ Содержание мешающих элементов может быть оценено по интенсивности - K_{α_1}-линий этих элементов.

xx/ Это, конечно, приведет к уменьшению чувствительности определения свинца.

xxx/ При содержании более 5% свинца пробу необходимо разбавить, что вызовет уменьшение точности определения.

xxxx/ По опыту работы авторов метода действительные расхождения приблизительно в два раза меньше допустимых.

Для содержаний от 0,05 до 0,001% расхождения между параллельными определениями / по данным авторов метода / не превышают 30% по отношению к среднему.

Таблица I.

Допустимые расхождения между параллельными определениями [2]

Содержание свинца ,%	Допустимые расхождения, отн. %.
I,0 - I0	I0 - 3
0,5 - I,0	I5- I0
0,05- 0,5	30 -I5

Реактивы и материалы

I. Стандартные образцы / или эталоны /. Стандартные образцы нужны для расчета коэффициента пропорциональности и для построения поправочного графика. В качестве таких материалов следует использовать горные породы с различным точно установленным содержанием свинца. Диапазон содержаний свинца в эталонах должен быть в два- три раза больше, чем содержания его, ожидаемые в пробах. Эталоны должны быть проверены спектральным методом на отсутствие мешающих элементов .

2. Пустые пробы для разбавления: окись цинка, углекислый кальций, окись кремния, окись магния, борная кислота.

Аппаратура и принадлежности.

I. Рентгеновский спектрометр ФРС-2 / АРС-I3/, укомплектованный молибденовой рентгеновской трубкой .

2. Тарелочки для проб глубиной 4 мм, диаметром 20 мм, с толщиной стенок 0,5 мм, изготовленные из алюминия,бронзы или стали.

3. Держатель для тарелочки / рис. I /[x]/
4. Ступка агатовая или яшмовая[xx]/
5. Весы аналитические.

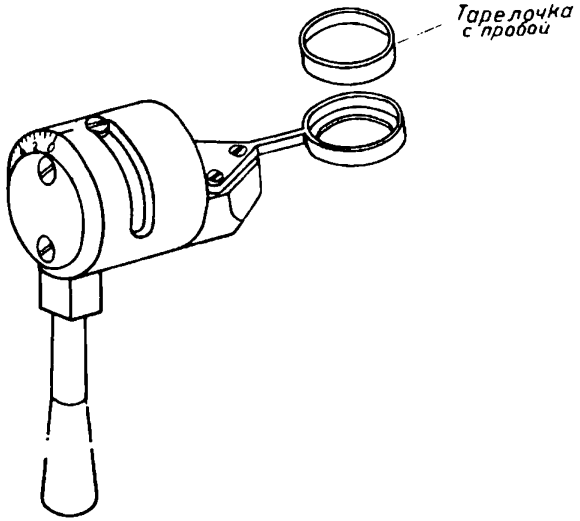


Рис. I.

Держатель для проб.

---

x/ Переделывают соответствующим образом держатель, входящий в комплект спектрометров, выпускавшихся до 1967 г.

xx/ Рекомендуется использовать механическую ступку типа СМБМ.

Ход определения.

Подготовка образцов. Пробу, растертую не менее чем до 200меш, насыпают в тарелочку с некоторым избытком, придавливают стеклом и сглаживают поверхность на уровне бортиков тарелочки. Пробу уплотняют для того, чтобы она не просыпалась при установке тарелочки в держатель. Для наполнения тарелочки требуется приблизительно 2 г материала.

Подготовка аппаратуры. Ширина щели перед счетчиком должна быть равна 0,15 мм, напряжение на трубке -46- 50 кв, сила тока трубки - 60-70 ма. Ширина окна дифференциального амплитудного дискриминатора должна быть приблизительно равна ширине спектральной линии на половине ординаты максимума ее интенсивности. Например, возможен следующий режим работы: коэффициент усиления - 500, порог дискриминации - 35в, ширина окна - 20 в, высокое напряжение для питания фотоумножителя такое, чтобы интенсивность излучения от контрольного эталона была максимальной. Включать аппаратуру следует за 30 мин. до начала измерений / для установления теплового режима прибора /.

Построение графика зависимости интенсивности излучения фона от интенсивности некогерентного рассеяния $K\alpha_1$-линии молибдена. Чтобы найти интенсивность излучения фона / J_Φ/ на месте $L\beta_{1,2}$ -линии свинца по величине интенсивности некогерентного рассеяния $K\alpha_1$-линии молибдена, следует построить график зависимости $J_\Phi = f(J_H)$.

График / рис.2 / строят по результатам измерений пустых проб различного вещественного состава / например, смесь окиси цинка с окисью магния, углекислый кальций, окись кремния и т.д. /

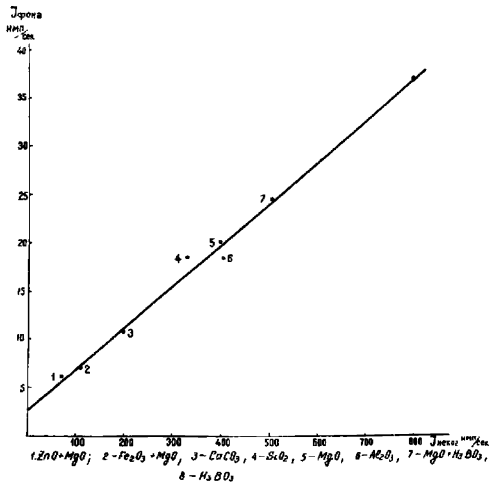


Рис.2. График зависимости интенсивности излучения фона от интенсивности некогерентного рассеяния К-линии молибдена.

Порядок и условия измерений. Щель спектрометра устанавливают на $L_{\beta_{1,2}}$ -линию свинца, длина волны которой равна 980 ХЕ. Тарелочку с пробой, вставленную в держатель, помещают под пучок первичного рентгеновского излучения. Угол между поверхностью пробы и горизонтальной плоскостью при всех измерениях должен быть постоянным / 35 - 45° / . Измеряют суммарную интенсивность линии свинца и фона / $J = J_{L_{\beta_{1,2}}} + J_{ф}$ / два -три раза, каждый раз по 10 секунд, и берут среднюю величину. Если содержание свинца в пробах меньше 0,01%, то измеряют один раз в течение 100 секунд. Таким образом измеряют интенсивность $L_{\beta_{1,2}}$ -линий свинца во всех пробах серии, состоящей из 10-20 образцов. Для определения коэффициента К / формула 2 / в начале и в конце каждой серии измеряют интенсивность линии свинца в эталоне. Затем щель спектрометра переводят на длину волны 731 ХЕ / на место некогерентно рассеянной $K\alpha_1$ - линии молибдена/,

а дискриминатор ставят в интегральный режим работы. Измеряют два раза по 10 секунд интенсивность некогерентного рассеяния /$J_н$/ как для эталона, так и для проб.

Вычисление результатов анализа. По измеренным значениям $J_н$ для анализируемой пробы графически находят величину интенсивности излучения $J_ф$. Чтобы найти истинное значение интенсивности $L\beta_{1,2}$ - линии свинца, из суммарной интенсивности вычитают найденное значение интенсивности фона:

$$J_{L\beta_{1,2}} = J - J_ф$$

Содержание свинца в пробе вычисляют по формуле I.

Если найденное содержание свинца в пробе составляет более 0,5%, то по поправочному графику / рис.3 / вводят поправку на нарушение прямой пропорциональности между интенсивностью $L\beta_{1,2}$ -линии свинца и его концентрацией. Чтобы построить этот график, определяют описываемым методом содержание свинца в контрольных образцах, фактическое содержание которого в них известно. По оси ординат откладывают най -

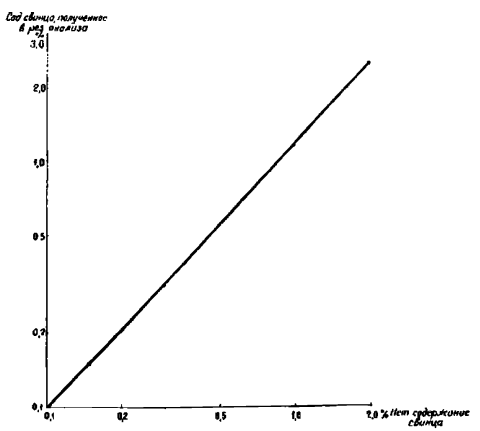


Рис. 3.
График для введения поправок в результаты определения.

денное содержание, по оси абсцисс - истинное. Отсчитывая по оси ординат этого графика найденное в пробе содержание свинца, находят на оси абсцисс соответствующее ему правильное содержание.

Результаты измерений рекомендуется записывать в журнал / табл. 2 /.

Таблица 2.

Форма журнала

№№ пп	№№ проб	J $\lambda = 98I$ XE имп/сек.		J_H $\lambda=73I$ XE имп/сек		J_Φ, имп./сек.	$J_{L_{\beta_{12}}}$ имп./сек.	С найденное %	С исправленное %
		отдельные замеры	среднее	отдельные замеры	среднее				

Техника безопасности.

При работе с рентгеновской установкой необходимо руководствоваться правилами работы с рентгеновскими аппаратами[4]. При работе с радиоактивными пробами необходимо соблюдать правила и нормы работы с радиоактивными изотопами[5].

Литература

I. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. Госиздат физ-мат. литературы .Москва,I959 г.

2. Временная инструкция по внутрилабораторному конт - ролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, I960 г. и изменения и дополнения к ней, I962 г.

3. Либхафски Х.А. и др. Применение поглощения и испускания рентгеновских лучей. Москва, Металлургиздат,I964 г.

4. Правила устройства и эксплуатации рентгеновских кабинетов и аппаратов, утв. Госсанинспекцией СССР II мая I96I г. Справочник по технике безопасности и производственной санитарии, т. 3, Ленинград, I963 г.

5. Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. Госатомиздат, Москва, 1960 г. Правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений при поисках и разведке полезных ископаемых.Госгеолтехиздат. Москва, 1962 г.

Сдано в печать 18/УП-68г.Подп.к печ. 9/ХП-68
Л53633 Заказ 77 Тираж 400 экз.

Опытно-экспериментальное предприятие ...са

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
УII.	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.	
УIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru