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



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 75-ЯФ

НИОБИЙ

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 I 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 № 75-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В КАРБОНАТИТОВЫХ И ГРАНИТОИДНЫХ РУДАХ И В ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья

(ВИМС)

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 75-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

/ Протокол № 8 от 13 июня 1966 г. /

Председатель НСАМ В.Г. Сочеванов

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

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № 75-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № 8 от 13 июня 1966 г. / и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/IX - 1968 года.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В КАРБОНАТИТОВЫХ И ГРАНИТОИДНЫХ РУДАХ И В ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ[x]

Сущность метода

Флуоресцентный рентгенорадиометрический метод определения ниобия[xx] основан на возбуждении характеристического рентгеновского излучения ниобия радиоактивным источником и на последующем измерении этого излучения спектрометром [1,2,5,8,9,10].

Методика разработана Г.В. Остроумовым, Д.В. Токаревой, А.А.Архиповым и Е.С. Кудряшовым в 1966 г. для ускоренного определения ниобия на установках "Минерал-2" и "Минерал-3" [7,8], в которых возбуждение осуществляется с помощью радиоактивного изотопа Tu^{170}.

Анализ ведут по $K_{\alpha_1+\alpha_2}$ - линиям ниобия, при этом интенсивность анализируемого излучения от исследуемой пробы сравнивают с интенсивностью излучения от образца с известным содержанием определяемого элемента /эталонный образец/.

---

x/ Внесена в НСАМ лабораторией ядерно-физических и изотопных методов анализа ВИМСа, 1966 г.

xx/ Физические основы этого метода изложены в "Методических указаниях по проведению флуоресцентного рентгено - радиометрического анализа"/ Методические указания НСАМ № 3, 1968 г. /.

$K_{\alpha_1+\alpha_2}$ -линии излучения ниобия отделяют от линий излучения других элементов, присутствующих в пробе, с помощью дифференциальных фильтров / фильтры Росса / из иттрия и стронция.

Исследуемый материал прессуют в виде плоскопараллельного диска /"таблетки"/ с постоянной поверхностной плотностью $m \approx 0{,}087$ г/см^2.

Абсорбционные свойства элементов, входящих в состав исследуемого материала, влияют на удельную интенсивность излучения ниобия / интенсивность на 1% Nb_2O_5/. Чтобы уменьшить влияние состава, применяют "способ гипотетических эталонов" или иначе " способ подложки"[3]. Этот способ заключается в измерении интенсивности $K_{\alpha_1+\alpha_2}$- линий ниобия от эталонного образца / $J_{эт}$ / и от исследуемой пробы / $J_{пр}$/, а также от подложки, содержащей ниобий, при экранировании ее поочередно эталонным образцом и пробой /$J_{п.эт}$; $J_{п.пр}$ /.

Содержание определяемого элемента в исследуемой пробе рассчитывают по формуле:

$$C_{пр} = \frac{J_{пр}}{\frac{J_{эт}}{C_{эт}} \cdot i} \qquad / I /$$

где : $C_{эт}$ - содержание определяемого элемента в эталонном образце ,%;

i - коэффициент, учитывающий отличие удельной интенсивности аналитических линий исследуемой пробы от удельной интенсивности эталонного образца, обусловленное различием их абсорбционных свойств; определяется по величине

$$S_{пр} = \frac{J_{п\cdot пр}}{J_{п.эт}} \qquad /2 /$$

с помощью предварительно построенного графика зависимости $i_{пр} = f(S_{пр})$ / см. ниже /.

Флуоресцентному рентгенорадиометрическому определению ниобия с иттриевым и стронциевым фильтрами мешают уран, торий и иттрий, так как в полосу пропускания этих фильтров попадают L_β -линии урана и тория и K_β -линии иттрия .

В присутствии этих элементов результаты определения ниобия завышаются: 1% тория эквивалентен 0,37% Nb_2O_5; 1% урана - 0,22% Nb_2O_5 и 1% иттрия - 0,24% Nb_2O_5.

Если содержание мешающих элементов известно, рассчитывают поправку, умножая содержание элемента, выраженное в %%, на его эквивалент, а затем вычитают эту поправку из результатов, полученных по формуле /1/.

В настоящей методике вводят поправку только на уран и торий[x/], поскольку эти элементы часто сопутствуют ниобию в минеральном сырье; иттрий же обычно не сопутствует ниобию и, следовательно, ошибка, вызываемая его присутствием, возможна в очень редких случаях.

Методику можно применять, если сумма содержаний тория и урана не превышает половины содержания ниобия. В этом случае погрешность определения укладывается в допустимые расхождения / табл. 1 /. Если же суммарное содержание тория и урана равно содержанию ниобия или больше, точность и пороговая чувствительность анализа ухудшаются тем больше, чем больше содержание тория и урана. Содержание иттрия не должно составлять более одной двадцатой содержания ниобия, начиная от 0,2 % Nb_2O_5 и выше

Методика рекомендуется для определения ниобия в карбонатитовых и гранитоидных рудах и в продуктах их обогащения при содержании 0,02% Nb_2O_5 и выше. Практически методика опробована до содержания 55% Nb_2O_5.

---

x/ Поправку рассчитывают по величине экспериментально определяемой естественной радиоактивности пробы / см. ниже /.

Таблица I.

Допустимые расхождения [4]

Содержание ниобия % Nb_2O_5	Допустимые расхождения отн.%
Выше I0	5
I - I0	I5 - 8
0,05- I	20 -I5
0,02- 0,05	30 -20

В присутствии значительных количеств / n %/ элементов с близкими к ниобию атомными номерами пороговая чувствительность и точность анализа несколько ухудшаются за счет увеличения общей интенсивности характеристического и рассеянного первичного излучения в области энергий, близких к энергии K_α - линий ниобия.

Реактивы и материалы.

I. Кальций углекислый х.ч.

2. Стронций углекислый или окись стронция х.ч.

3. Окись алюминия х.ч.

4. Окись железа х.ч.

5. Окись иттрия I сорта / 2 г /

6. Трехокись молибдена.

7. Пятиокись ниобия ос.ч.

8. Полистирол в виде пудры или суспензионный марки "Б" / Кусковский химический завод Московской области п/я Г-4451 / или марки "ПС-С" / Горловский азотно-туковый завод / .

9. Парафин для лабораторных целей, очищ.

I0. Стандартные или контрольные образцы с надежно установленным содержанием ниобия / порядка ~0,n - n,0% Nb_2O_5/, в которых отсутствуют уран, торий ,иттрий

и не содержатся в значительных количествах / n % / элементы, близкие по атомному номеру к ниобию.

II. " Пустые" пробы - известняк и кварцевый песок, не содержащие ниобия, урана, тория, иттрия, а также значительных количеств элементов с атомными номерами больше 20.

I2. Эталоны силикатного типа из равновесной урановой руды, не содержащей тория, и из ториевой руды. Эталоны содержат по I% урана и тория.

I3. Искусственные стандартные смеси для определения зависимости $i_{пр}=f(S_{пр})$, содержащие по ~ 2% и по ~ I0% Nb_2O_5. В качестве наполнителей используют тонкоистертый / 200 меш / кварц / SiO_2/, известняк /$CaCO_3$/, окись алюминия / Al_2O_3 / и их смеси / см.табл. 2 /.

Таблица 2

Искусственные стандартные смеси

№ смеси	Содержание Nb_2O_5	Состав наполнителя
Н-I	2%	Fe_2O_3
Н-2	I0%	2 вес.ч.Fe_2O_3+ I вес.ч.$CaCO_3$
Н-3	2% / I0%	I вес.ч.Fe_2O_3+ 2 вес.ч.$CaCO_3$
Н-4	2% / I0%	I вес.ч.Fe_2O_3+ 6 вес.ч.$CaCO_3$
Н-5	2% / I0%	$CaCO_3$
Н-6	2% / I0%	2 вес.ч.$CaCO_3$ + I вес.ч. SiO_2
Н-7	2% / I0%	I вес.ч.$CaCO_3$ + 2 вес.ч. SiO_2
Н-8	2% / I0%	SiO_2
Н-9	2% / I0%	I вес.ч. SiO_2 + I вес.ч.Al_2O_3

Методика приготовления стандартных смесей аналогична принятой в спектральных методах анализа. Сначала готовят наполнители указанного состава, тщательно перемешивая их составные части. Отвешивают 9,00 г наполнителя, из этого количества приблизительно 2 г помещают в ступку, добавляют 1,000 г пятиокиси ниобия, смачивают спиртом и тщательно истирают и перемешивают. Добавляют остальной наполнитель и снова перемешивают, дважды смачивая спиртом. Полученная смесь после полного испарения спирта содержит около 10% Nb_2O_5. Точное содержание Nb_2O_5 рассчитывают исходя из количества примесей во взятой пятиокиси ниобия.

Навеску 2,000 г полученной смеси смешивают таким же способом с 8,00 г того же наполнителя. Получают вторую смесь, содержащую в 5 раз меньше пятиокиси ниобия, чем первая / $\sim$ 2% / .

Таким образом приготовляют стандартные смеси на каждом наполнителе, содержащие $\sim$ 2% и $\sim$ 10% Nb_2O_5. Связующим веществом служит полистирол.

Из каждой стандартной смеси готовят прессованием 2-3 таблетки / плоскопараллельные диски / и надписывают на них карандашом номер смеси и содержание пятиокиси ниобия.

Смеси, приготовленные на чистом известняке, как обладающие средними абсорбционными свойствами, используют в качестве эталонов: первую / $\sim$ 2% Nb_2O_5 /-для определения содержаний $< 5\%$ Nb_2O_5, вторую / $\sim$ 10% Nb_2O_5/-для определения содержаний $> 5\%$ Nb_2O_5.

Правильность состава эталонов / т.е. соответствие фактического содержания пятиокиси ниобия расчетному / проверяют сопоставлением результатов рентгенорадиометрического определения пятиокиси ниобия в стандартных или контрольных образцах с паспортным содержанием в них пятиокиси ниобия.

Искусственные стандартные смеси хранят в эксикаторе или в склянках с хорошо притертой пробкой.

I4. Подложки /2 шт. / - плоскопараллельные таблетки из смеси пятиокиси ниобия и полистирола. Готовят прессованием смесей 70 мг Nb_2O_5 и 200-300 мг полистирола / пер-

вая / и 300-350 мг Nb_2O_5 и 200-300 мг полистирола /вторая/ Первую подложку используют при определении содержаний $< 5\%$ Nb_2O_5, вторую - при определении содержаний $> 5\%$. Точное содержание ниобия в пробе знать не обязательно.

Каждую подложку закрепляют в отдельную оправу из плексигласа / рис.3 /.

15. Дифференциальные фильтры. Приготовляют из окисей или углекислых солей иттрия и стронция способом, рекомендованным в инструкции к прибору "Минерал-2"[7]. Поверхностная плотность иттрия в фильтре должна быть 0,083 г/см^2, стронция - 0,0353 г/см^2.

Аппаратура и оборудование

А. Выпускаемое промышленностью.

1. Приборы "Минерал-2" /РАП -8 / или " Минерал-3" [7] в комплектации , выпускаемой заводом.

2. Радиоактивный изотоп Tu^{170} в виде ампулированного источника активностью 0,1 - 0,2 г экв. радия.

3. Весы аналитические.

4. Пресс гидравлический на $\sim$ 4 тонны / рис. 1 /. Рекомендуется школьный пресс, выпускаемый заводом " Физприбор" № 2.

Б. Специально изготовляемое

1. Емкости в виде стаканов с плотно закрывающейся крышкой и с шайбой /рис.2 / для перемешивания исследуемого материала с полистиролом - 10 шт.

2. Оправа для подложки / рис.3 А/ -3 шт.

3. Оправа для пробы / рис.3 Б / - 3 шт.

4. Экран свинцовый / рис.6 / для экранирования гильзы / с кристаллом и фотоумножителем / прибора " Минерал-2" при определении естественной радиоактивности исследуемого материала с помощью этого прибора - 1 шт.

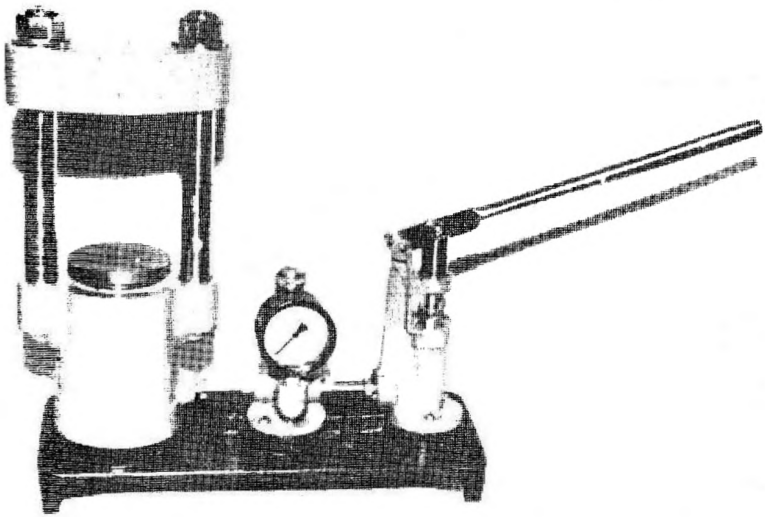

Рис. I. Пресс гидравлический /общий вид /

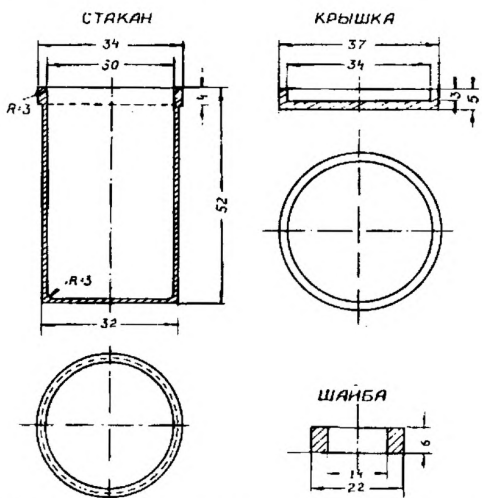

Рис. 2. Стакан для смешивания исследуемого материала с полистиролом. Стакан и крышка выполнены из нержавеющей стали, шайба-из латуни.

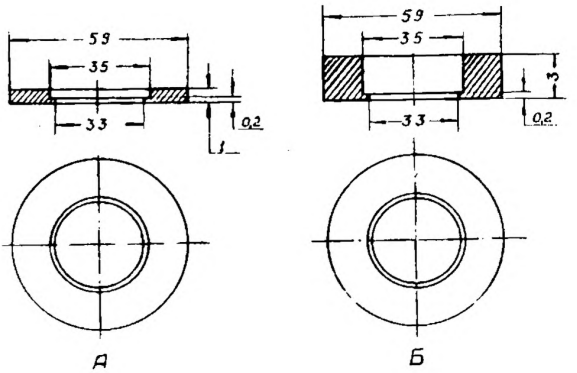

Рис. 3. Оправы из плексигласа:
А - для подложки, Б - для пробы / масштаб по вертикали увеличен в 5 раз /

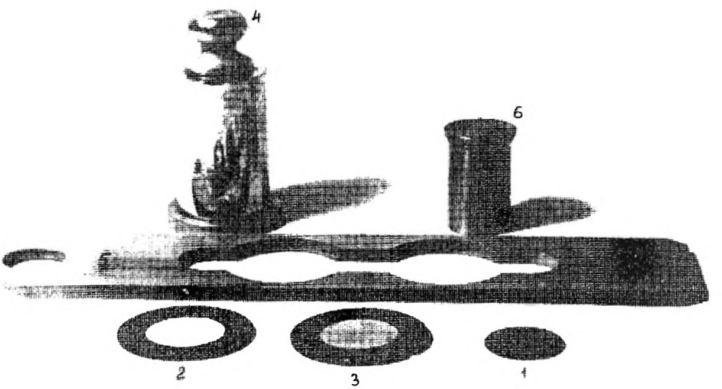

Рис.4. Принадлежности для определения ниобия:
I- подложка; 2- оправа для подложки; 3- оправа для пробы; 4- прессформа; 5 - кассета для проб / прободержатель /; 6- стакан для смешивания исследуемого материала с полистиролом.

Ход анализа

Подготовка проб к анализу

Анализируемые пробы, искусственные стандартные смеси и стандартные или контрольные образцы прессуют в виде плоскопараллельных дисков-таблеток с одинаковой для всех равномерной поверхностной плотностью / m = 0,087 г/см^2 /.

В качестве связующего вещества используют полистирол, который добавляют к измельченному до 200 меш исследуемому материалу в постоянной весовой пропорции: на 3 или 4 части пробы I часть полистирола [x].

Навеску 0,800 г пробы и 0,200 г полистирола всыпают в стакан / рис. 2,4 /, опускают в него шайбу, стакан закрывают крышкой и энергично встряхивают в течение ~ I мин, чтобы полистирол равномерно распределился в пробе. Полученную смесь засыпают в прессформу / рис.4/ [xx], разравнивают поворотом поршня прессформы с легким нажимом на его головку и прессуют в течение ~I мин под давлением I50 кг/см^2 /по манометру / .

Спрессованный образец-таблетку выталкивают поршнем из цилиндра прессформы. На образце мягким карандашом пишут его номер.

При изготовлении подложки и эталонных образцов для большей прочности таблеток прессформу, в которой находится спрессованный материал, нагревают до ~I50^{0}С / на электроплитке до легкого шипения влаги на наружной стенке прессформы / и затем, не вынимая таблетки, повторно прессуют в течение ~20 мин / до полного остывания прессформы /.

---

x/ Таблетки получаются прочнее, если брать 3 части пробы / 0,900 г/ и I часть полистирола /0,300 г/ , но при этом несколько ухудшается пороговая чувствительность определения.

xx/ Оставшийся на внутренней поверхности стакана и крышки материал счищают кусочком фотопленки, однако даже при самой тщательной работе неизбежна некоторая потеря. Если она не превышает 30 ± I0 мг, ею можно пренебречь.
В комплекте к прибору "Минерал-2" прессформа именуется: "приспособление для изготовления фильтров"

Подготовка прибора к работе

Прибор настраивают на K_α-линии ниобия по прилагаемой к нему инструкции [7]. Для обеспечения максимальной чувствительности следует установить такую ширину окна дискриминатора и такой коэффициент усиления, чтобы отношение корня квадратного из скорости счета фона и полезного сигнала было наименьшим. Затем оценивают возможную максимальную счетную загрузку прибора. Для этого при различных положениях источника, начиная с более удаленного, измеряют интенсивность аналитических линий ниобия от двух проб, содержащих $\sim$1% и $\sim$3% Nb_2O_5 ($J_{пр.1}$; $J_{пр.3}$), и для каждого положения источника вычисляют отношение $\frac{J_{пр.3}}{J_{пр.1}}$. Максимальную скорость счета с иттриевым фильтром, при которой отношение $\frac{J_{пр.3}}{J_{пр.1}}$ остается постоянным, принимают за предельно допустимую счетную загрузку. В процессе работы следят, чтобы величина скорости счета не превышала предельно допустимую, регулируя ее перемещением источника или используя диафрагмы.

Далее, по K_α - линиям молибденового и стронциевого излучателей юстируют фильтры как указано в инструкции к прибору.

Излучатели изготовляются в виде таблеток на основе известняка и содержат соответственно $\sim$10% молибдена и $\sim$10% стронция.

Фильтры считаются отъюстированными, если величина их разбаланса составляет не более 0,2-0,5%. Разбаланс фильтров проверяют измерением трех " пустых " проб, приготовленных также в виде таблеток из Fe_2O_3, $CaCO_3$ и SiO_2.

Определение содержания ниобия

В одно из гнезд прободержателя /рис.4 / устанавливают подложку, закрепленную в оправе, в другое - пустую оправу, толщина которой равна толщине оправы, в которой помещена подложка.

Анализируемую пробу , приготовленную в виде таблетки, помещают в третью свободную оправу и устанавливают в гнездо кассеты поверх уже находящейся там пустой оправы.

Кассету вводят в соответствующую прорезь штатива, устанавливают так, чтобы проба оказалась под потоком возбуждающего излучения, и измеряют скорость счета от пробы с иттриевым $/N'_{пр}/$ и стронциевым $/N''_{пр}/$ фильтрами, делая по два измерения с каждым фильтром : $N'_{пр}$; $N''_{пр}$; $N''_{пр}$; $N'_{пр}$. Затем оправу с анализируемой пробой помещают в другое гнездо кассеты – на подложку – и измеряют суммарную скорость счета от пробы с подложкой с иттриевым / $N'_{п+пр}$ / и стронциевым / $N''_{п+пр}$ / фильтрами, делая также по два измерения с каждым фильтром $/N'_{п+пр}$; $N''_{п+пр}$; $N''_{п+пр}$; $N'_{п+пр}$ /, причем последнюю пару измерений / $N''_{п+пр}$; $N'_{п+пр}$ / выполняют, повернув оправу с пробой на 180^0 вокруг оси, перпендикулярной к их плоскости. Подложка остается всегда в одном и том же фиксированном положении.

Измерение каждой серии проб начинают и заканчивают измерением эталона и пустой пробы[x]. Таким образом, в течение рабочего дня эталонную и пустую пробу измеряют 2-3 раза. Необходимо обращать особое внимание на воспроизводимость результатов этих измерений в течение нескольких дней, так как это указывает на стабильность работы аппаратуры.

Продолжительность одного измерения пробы с подложкой составляет 1 мин, пробы без подложки – 4 мин при содержании $< 0,2\%$ Nb_2O_5, 2 мин – при содержании 0,2-2% Nb_2O_5 и 1 мин при содержании $> 2\%$ Nb_2O_5.

Форма записи измерений приведена в таблице 3.

Указания по технике безопасности даны в инструкции по эксплуатации прибора [7].

---

x/ Пустую пробу измеряют только без подложки.

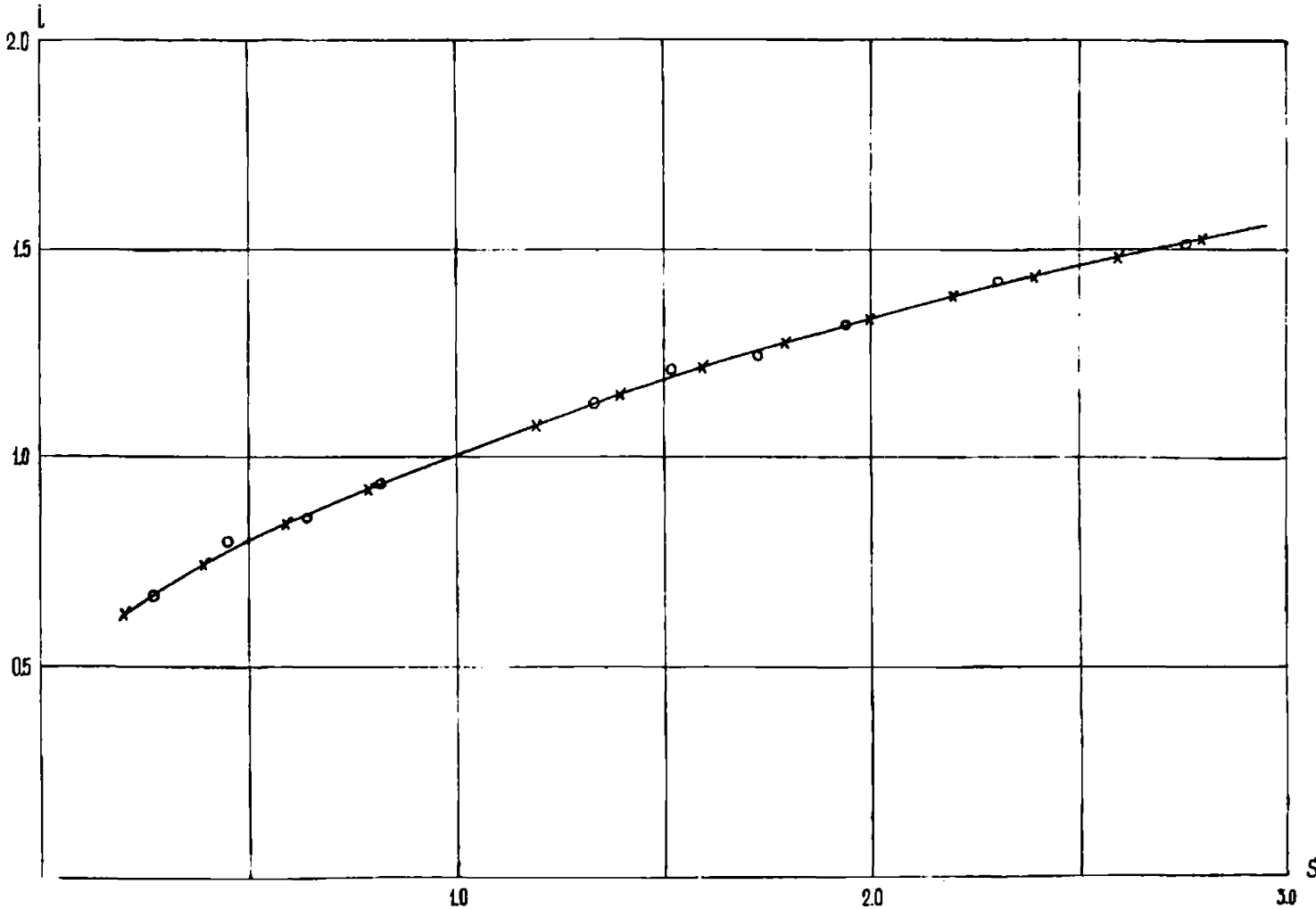

Рис.5. График зависимости $i_{пр} = f(S_{пр})$
О – экспериментальные точки
Х – теоретические точки, рассчитанные по формуле /10 / при $m_{эт} = 2{,}087$

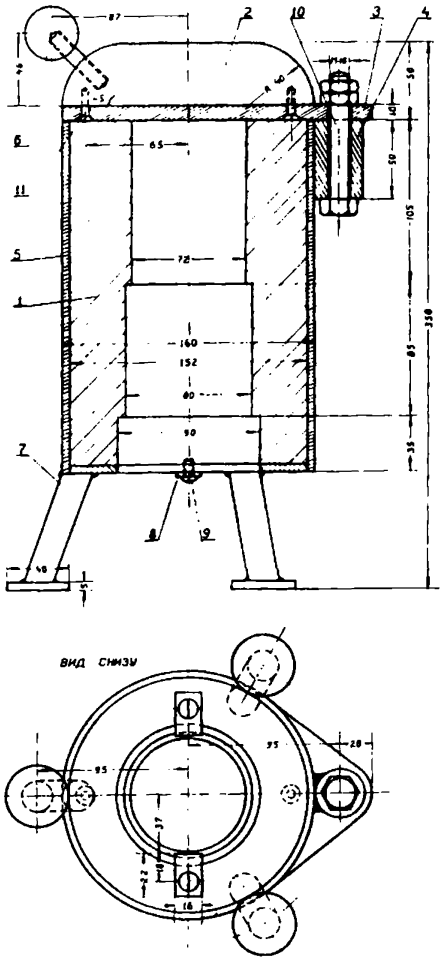

Рис.6. Свинцовый экран для измерения естественной радиоактивности

Вычисление результатов

Для каждой измеренной пробы / эталона, пустой, анализируемой/вычисляют следующие величины:

I. Среднее значение разности скоростей счета Δ с одним и другим фильтрами, полученных при измерениях без подложки $\Delta_{пр} = (N'_{пр} - N''_{пр})_{ср}$
и при измерениях с подложкой

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

2. Интенсивность характеристического излучения пробы $Э_{пр}$ $Э_{пр} = \Delta_{пр} - \Delta_0$,
где: Δ_0 - разбаланс фильтров, определяемый по измерениям (без подложки) пустой пробы (известняка)

$$\Delta_0 = (N'_0 - N''_0)_{ср}$$

3. Интенсивность характеристического излучения подложки при экранировании ее пробой $Э_{п.пр}$

$$Э_{п.пр} = \Delta_{п+пр} - \Delta_{пр}$$

4. Величину $S_{пр}$ для каждой пробы: $S_{пр} = \frac{Э_{п.пр}}{Э_{п.эт}}$ x/

По графику $i_{пр} = f(S_{пр})$ /рис.5/ находят соответствующее найденному значению $S_{пр}$ значение коэффициента $i_{пр}$.

Содержание ниобия рассчитывают по формуле /I /. Пример расчета приведен в табл. 3

Определение поправки на радиоактивные элементы /уран и торий /

При наличии в исследуемой пробе урана и тория содержание ниобия, рассчитанное по формуле/I/, получается завышенным на величину ΔC.

$$\Delta C = 0{,}37\ C_{Th} + 0{,}22\ C_U \qquad /3\ /$$

---

x/ Если величина $S_{пр}$ получится меньше 0,3, то необходимо повторить анализ, разбавив пробу наполнителем в 2-5 раз и соответственно изменив величину навесок пробы. Разбавление пробы следует учесть при вычислении результатов определения ниобия .

где : C_{Th} и C_U – содержание в пробе тория и урана, %
0,37 и 0,22– числа, показывающие, какому содержанию Nb_2O_5 эквивалентны I% тория и урана при рентгено–радиометрическом анализе.

В случае прецизионного определения ниобия содержание урана и тория определяют $\beta-\gamma$ – методом анализа радиоактивных руд [6].

При массовых анализах, когда суммарное содержание тория и урана / $C_{Th} + C_U$ / в два и более раз ниже содержания ниобия, то есть

$$\frac{\Sigma (C_{Th} + C_U)}{C_{Nb_2O_5}} \leq 0{,}5 \quad ,$$

вместо раздельного определения урана и тория $\beta-\gamma$ – методом определяют естественную радиоактивность пробы по ($\beta+\gamma$) – лучам, и поправку ΔC находят по формуле

$$\Delta C = a \cdot A_{\beta+\gamma} \qquad /4/$$

где: $A_{\beta+\gamma}$ – естественная радиоактивность пробы, выраженная в процентах равновесного урана,

a – коэффициент

$$a = \frac{0{,}22 + 0{,}37\ K}{I + K b} \qquad /5/$$

b – урановый эквивалент тория при определении естественной радиоактивности.

K – средняя величина отношения содержания тория к содержанию урана ($\frac{C_{Th}}{C_U}$).

При наличии в исследуемом материале только урана
a = 0,22;
при наличии только тория $a = \frac{0{,}37}{b}$

При постоянном отношении содержаний тория и урана к содержанию Nb_2O_5 ($\frac{C_{Th}}{C_{Nb_2O_5}} = P_1$; $\frac{C_U}{C_{Nb_2O_5}} = P_2$) вместо поправки ΔC определяют коэффициент q:

$$q = \frac{I}{I + 0{,}37\ P_I + 0{,}22\ P_2} \qquad /6/$$

и результат , рассчитанный по формуле /I/, умножают на этот коэффициент.

Естественную радиоактивность исследуемых проб можно

определять как с помощью специальной аппаратуры [6], так и с помощью установок " Минерал- 2 " и "Минерал -3".

В последнем случае гильзу прибора с кристаллом и фотоумножителем вынимают из штатива, помещают в свинцовый экран / рис.6 /, устанавливают максимальную ширину окна дискриминатора, усиление I:4 и порог дискриминации , соответствующий наибольшему отношению скорости счёта от уранового эталона к скорости счета фона.

В этих условиях измеряют скорость счета ($\beta+\gamma$) - излучения уранового и ториевого эталона ($J^{U}_{\beta+\gamma}$; $J^{Th}_{\beta+\gamma}$), исследуемых проб ($J^{пр}_{\beta+\gamma}$) и натурального фона ($J^{н.ф.}_{\beta+\gamma}$)

Рассчитывают урановый эквивалент тория по формуле

$$b=\frac{C^{U}(J^{Th}_{\beta+\gamma}-J^{н.ф.}_{\beta+\gamma})}{C^{Th}} \qquad /7/$$

где : C^{U} , C^{Th} – содержание урана в урановом эталоне и тория в ториевом эталоне.

Естественную радиоактивность исследуемых проб рассчитывают по формуле:

$$A_{\beta+\gamma}=\frac{C^{U}(J^{пр}_{\beta+\gamma}-J^{н.ф.}_{\beta+\gamma})}{(J^{U}_{\beta+\gamma}-J^{н.ф.}_{\beta+\gamma})} \qquad /8/$$

Для измерения пользуются теми же образцами – таблетками.

Построение графика зависимости $i_{пр}=f(S_{пр})$

Данными для построения графика $i_{пр}=f(S_{пр})$ являются дискретные значения величины $S_{пр}$ и коэффициента $i_{пр}$

$S_{пр}$ – безразмерная величина, характеризующая отличие абсорбционных свойств исследуемой пробы от абсорбционных свойств эталонного образца.

$$S_{пр}=\frac{J_{п.пр}}{J_{п.эт}}=\frac{e^{-m\bar{\mu}_{пр}}}{e^{-m\bar{\mu}_{эт}}} \qquad /9/$$

где: $\bar{\mu}_{эт}$; $\bar{\mu}_{пр}$ – приведенные массовые коэффициенты поглощения первичного / возбуждающего/ и вторичного / аналитических линий / излучения в эталонном образце и в исследуемой пробе.

$i_{пр}$ – коэффициент , зависящий от $S_{пр}$, $J_{пр}$, $J_{эт}$, $C_{пр}$, $C_{эт}$ следующим образом:

$$i_{пр} = f(S_{пр}) = \frac{\frac{J_{пр}}{C_{пр}}}{\frac{J_{эт}}{C_{эт}}} = \frac{m\bar{\mu}_{эт}(1 - S_{пр} \cdot e^{-m\bar{\mu}_{эт}})}{(m\bar{\mu}_{эт} - 2{,}3\, lg\, S_{пр})(1 - e^{-m\bar{\mu}_{эт}})} \qquad / 10 /$$

Соответственные значения $S_{пр}$ и $i_{пр}$ могут быть получены как экспериментальным, так и расчетным путем, если известна постоянная для данного эталонного образца величина $m.\bar{\mu}_{эт}$.

Для расчетного определения $i_{пр}$ в зависимости от $S_{пр}$ предварительно находят среднее значение $m.\bar{\mu}_{эт}$ по нескольким измерениям интенсивности K_{α} - линий ниобия от подложки, экранированной эталонным образцом /$J_{п.эт}$ /, и от неэкранированной подложки / $J_{п}$ /.

$$m.\bar{\mu}_{эт} = 2{,}3\, lg \frac{J_{п}}{J_{п.эт}} \qquad /11 /$$

Определения $m.\bar{\mu}_{пр}$ не требуется.

Значение $i_{пр}$ в зависимости от $S_{пр}$ вычисляют по формуле /10/, задавая ряд дискретных значений величины $S_{пр}$ в пределах от 0,2 до 2,5 [x/] с интервалом 0,2-0,3.

По заданным значениям $S_{пр}$ и рассчитанным значениям $i_{пр}$ строят график $i_{пр} = f(S_{пр})$.

Чтобы проверить правильность графика, экспериментально определяют ряд величин $S_{пр}$ и $i_{пр}$. Для этого в качестве проб измеряют искусственные стандартные смеси с различным составом наполнителя и одинаковой концентрацией Nb_2O_5, равной концентрации ее в эталонном образце / смесь на основе $CaCO_3$/.

Для каждой искусственной стандартной смеси рассчитывают значение $S_{пр}$ по формуле /9/ и коэффициента $i_{пр}$ по формуле /10 /.

Пример такого расчета дан в табл. 3.

Результаты экспериментального определения $S_{пр}$ и $i_{пр}$ должны близко, в пределах точности измерений, укладываться в расчетный график $i_{пр} = f(S_{пр})$.

---

x/ При анализе руд и продуктов их обогащения величина $S_{пр}$ практически может изменяться в пределах 0,4-2,3 в зависимости от состава исследуемого материала.

Форма записи при флуоресцентном рентгенорадиометрическом анализе в промежуточных слоях с использованием способа подложки.

Таблица 9

№№ проб	Измерения проб с подложкой /"пр + п"/					Измерения проб без подложки /"пр" /				Скорость счета от подложки при экранировании ее пробой $\Delta_{п.пр} = \Delta_{пр+п} - \Delta_{пр}$	$S_{пр} = \frac{\Delta_{п.пр}}{\Delta_{п.эт}}$	$i_{пр}$ - снимается с графика $i_{пр} = f(S_{пр})$	$C_{пр} = \frac{C_{эт}(\Delta_{пр} - \Delta_0)}{(\Delta_{эт} - \Delta_0) i_{пр}}$ % Nb_2O_5
	Длительность измерения /отсчета/ t мин	Счет с фильтрами $I0^8$ имп.				Длительность измерения /отсчета/ t мин	Счет с фильтрами $I0^8$ имп.						
		Y фильтр N'	Sz фильтр N''	$(N' - N'')$	$\Delta_{пр+п} = \left(\frac{N'-N''}{t}\right)_{ср}$		Y фильтр N'	Sz фильтр N''	$(N' - N'')$	$\Delta_{пр} = \left(\frac{N'-N''}{t}\right)_{ср}$			
I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4	I5

Пример расчетов при установлении графической зависимости

Наполнитель /известняк/												
						4	25I,4	249,6	I,8			
						4	25I,0	249,6	I,4	0,4		
Эталон 2% Nb_2O_5	I	I67,7	86,4	8I,3		I	I05,2	68,0	37,2			
	I	I67,7	87,0	80,7	8I,0	I	I05,0	67,4	37,6	37,4		
Смесь Н-2 2% Nb_2O_5	I	III,5	74,2	37,3		I	86,4	6I,6	24,8			
	I	II0,9	74,2	36,7	37,0	I	86,8	6I,4	25,4	25,I		
Смесь Н-7 2% Nb_2O_5	I	I92,8	9I,8	I0I,0		I	III,8	69,6	42,2			
	I	I92,0	9I,8	I00,2	I00,6	I	III,7	69,9	4I,8	42,0		
Эталон 2% Nb_2O_5	I	I67,0	87,6	79,4		I	I04,4	68,2	36,2			
	I	I67,6	87,4	80,2	79,8	I	I04,5	67,6	37,0	36,6		

Ср. $\Delta_{эт+п} = \frac{8I,0 + 79,8}{2} = 80,4$ Для смесей Н-2 $S_{пр} = \frac{\Delta_{пр+п} - \Delta_{пр}}{\Delta_{эт+п} - \Delta_{эт}} = \frac{37,0 - 25,I}{80,4 - 37,0} = \frac{II,9}{48,6} = 0,278$; $i_{пр} = \frac{\Delta_{пр} - \Delta_0}{\Delta_{эт} - \Delta_0} = \frac{25,I - 0,4}{37,0 - 0,4} = \frac{24,7}{36,6} = 0677$

Ср. $\Delta_{эт} = \frac{37,4 + 86,6}{2} = 37,0$ Н-7 $S_{пр} = \frac{I00,6 - 42,0}{80,4 - 37,0} = \frac{58,6}{43,6} = I,34$; $i_{пр} = \frac{42,0 - 0,4}{37,0 - 0,4} = \frac{4I,6}{36,6} = I,I4$

Ср. $\Delta_0 = 0,4$ - разбавано фильтров

I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4	I5

Пример вычисления результатов анализа.

Проба 42	I	94,4 94,4	72,2 72,0	22,2 22,4	22,3	4	240,6 240,9	234,3 234,4	6,3 6,5	I,6				

$$S_{пр} = \frac{\Delta_{пр+п} - \Delta_{пр}}{\Delta_{эт+п} - \Delta_{эт}} = \frac{22,3 - I,6}{37,0 - 0,4} = \frac{20,7}{48,6} = 0,475$$

Из графика /рис.5/ $i_{пр} = f(S_{пр})$ находят значение $i_{пр}$, соответствующее данному $S_{пр} = 0,475$ и равное 0,780.

$$C_{пр} = \frac{C_{эт} / \Delta_{пр} - \Delta_{о} /}{/\Delta_{эт} - \Delta_{о} /. i_{пр}} = \frac{2,0/I,6-0,4/}{/37,0-0,4/.0,78} = \frac{2,I,2}{36,6.0,78} = 0,084\%$$

Примечание: Приведенные данные получены с распавшимся источником Tu^{I70}.

Литература

I. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей.Гостехиздат,1957.

2. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. Из-во физ.мат. литературы, 1959.

3. Быков В.П.,Сорокин И.В. " Способ графического нахождения гипотетических эталонов при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе".Ж.Зав.лаб. № 4, 1966.

4. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960.

5. Залесский В.Ю. Материалы УШ совещания работников лабораторий геологических организаций, 1961.

6. Межиборская Х.Б.,Шашкин В.Л.,Шумилин И.П. Анализ радиоактивных руд $\beta-\gamma$ -методом. Атомиздат,1960.

7. Техническое описание и инструкция по эксплуатации рентгенорадиометрического анализатора Минерал-2/РАП-8/.

8. Якубович А.Л. Ускоренный анализ минерального сырья с применением сцинтилляционной аппаратуры. Госатомиздат, 1963.

9. Якубович А.Л.,Залесский В.Ю. Рентгенорадиометрический метод и аппаратура для ускоренного анализа химического состава вещества. В кн. "Труды Всесоюзной конференции по применению радиоактивных изотопов в народном хозяйстве ".Рига, 1960 г.,т.4. Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хозяйстве СССР.М.Госатомиздат , 1961.

10. Якубович А.Л.,Залесский В.Ю. Ж.Зав.лаб.№ 6,1961

Сдано в печать I8/УП-68г.Подп. к печати I9/XП-68 г.
Л53638 Заказ 82 Тираж 400 экз.

Опытно-экспериментальное предприятие 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 анализа	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru