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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 71-ЯФ

ТАНТАЛ

МОСКВА
1968

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 № 71-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА В КАРБОНАТИТОВЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 71-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 — А.Л. Якубович

Ученый секретарь — Р.С. Фридман

Инструкция № 71-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 8 от 13 июня 1966 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 декабря 1967г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА В КАРБОНАТИТОВЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ [x)]

Сущность метода

Флуоресцентный рентгенорадиометрический метод анализа [xx)] основан на возбуждении характеристического рентгеновского излучения элементов радиоактивным источником и на последующем измерении этого излучения спектрометром [5,7,8,9].

Методика разработана Г.В. Остроумовым, Д.В. Токаревой, А.А. Архиповым и Е.С. Кудряшовым в 1966 г. для ускоренного определения тантала на установках "Минерал-2" и "Минерал - 3" [6,7], в которых возбуждение осуществляется с помощью изотопа Tu^{170}. Анализ ведут по K_α -линиям тантала, при этом интенсивность анализируемого излучения от исследуемой пробы сравнивают с интенсивностью излучения от образца с известным содержанием определяемого элемента (эталонный образец).

K_α - линии излучения тантала отделяют от линий излучения других элементов, присутствующих в пробе, с помощью дифференциальных фильтров (фильтры Росса) из гольмия и тулия.

Излучение источника предварительно фильтруют через свинец (поверхностная плотность ~1 г/см^2). Этим подавляется излучение

---

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 рентгенорадиометрического анализа" (Методические указания НСАМ № 3, 1967г).

Tu^{170} с энергией 53 кэв, которое не возбуждает К-линий тантала. Такой прием улучшает отношение полезного сигнала к фону и этим повышает чувствительность и воспроизводимость количественного определения.

Исследуемый материал формируют в виде плоскопараллельного диска ("таблетки") с постоянной поверхностной плотностью $m \approx 0,56$ г/см^2.

Абсорбционные свойства элементов, входящих в состав исследуемого материала, влияют на удельную интенсивность излучения тантала (интенсивность на $I\%$ Ta_2O_5). Чтобы уменьшить влияние состава, применяют "способ гипотетических эталонов" [3] или иначе "способ подложки". Этот способ заключается в измерении интенсивности анализируемого излучения от эталонного образца ($J_{эт.}$) и от исследуемой пробы ($J_{пр}$), а также от подложки, содержащей тантал, при экранировании ее поочередно эталонным образцом и пробой ($J_{п\,эт}$, $J_{п\,пр.}$).

Содержание определяемого элемента в исследуемой пробе рассчитывают по формуле:

$$C_{пр.} = \frac{J_{пр.}}{\frac{J_{эт.}}{C_{эт}} \cdot i} \quad , \qquad (I)$$

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

$$S_{пр} = \frac{J_{п.пр}}{J_{п.эт.}} \qquad (2)$$

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

Флуоресцентному рентгенорадиометрическому определению тантала с гольмиевым и тулиевым фильтрами мешают вольфрам, гафний, эрбий и тулий,

так как в полосу пропускания этих фильтров попадают $K\alpha_2$ -линия вольфрама, $K\alpha_1$ - линия гафния и $K\beta$ - линии эрбия и тулия.

В присутствии этих элементов результаты определения тантала завышаются: 1% вольфрама эквивалентен 0,6% Ta_2O_5, 1% гафния - 0,45% Ta_2O_5, 1% эрбия - 0,1% Ta_2O_5 и 1% тулия - 0,1% Ta_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).

Настоящая методика не предусматривает предварительного определения содержания мешающих элементов. Поэтому ее можно применять, если в исследуемом материале вольфрам и гафний содержатся в количествах не более одной пятидесятой каждого от содержания тантала (начиная от 0,001% вольфрама и гафния); эрбий и тулий - не более одной десятой от содержания тантала (начиная от 0,01% эрбия и тулия)[x)].

Методика рекомендуется для определения тантала в карбонатитовых рудах и продуктах их обогащения при содержании 0,01% Ta_2O_5 и выше. Практически методика опробована до содержания 3-5% Ta_2O_5.

Таблица I

Допустимые расхождения[4]

Содержание тантала, % Ta_2O_5	Допустимые расхождения, отн.%
1 - 10	10 - 5
0,05 - 1,0	15 - 10
0,02 - 0,05	25 - 15
0,005 - 0,02	50 - 25

В присутствии значительных количеств (1%) элементов с близкими к танталу атомными номерами несколько ухудшается пороговая чувствитель-

x) Ограничения по мешающим элементам даны из расчета допустимого завышения результатов определения тантала не более чем на 1% отн. за счет каждого мешающего элемента; в зависимости от характера исследуемого материала и требований к точности определений ограничения по мешающим элементам могут быть изменены.

ность и точность анализа за счет увеличения общей интенсивности характеристического и рассеянного первичного излучения в области энергий, близких к энергии K_a - линий тантала.

Ограничения методики по вольфраму можно избежать, используя другую пару фильтров, а именно из гольмия и эрбия (вместо гольмия и тулия); ограничения по гафнию и эрбию - используя пару фильтров из эрбия и тулия. Однако в обоих случаях чувствительность анализа ухудшается приблизительно в два раза.

Реактивы и материалы

I. Кальций углекислый, х.ч.

2. Ртуть однохлористая (каломель), х.ч.

3. Стронций углекислый или окись стронция, х.ч.

4. Окись алюминия, х.ч.

5. Окись гольмия, I сорт, 3г .

6. Окись железа ,х.ч.

7. Окись тулия, I сорт, 3 г.

8. Пятиокись тантала, х.ч. , 9-I0 г.

9. Полистирол в виде пудры или суспензионный марки "Б" (Кусковский химический завод Московской обл. п/я Г-445I) или марки "ПС-С" (Горловский азотно-туковый завод).

I0. Парафин для лабораторных целей , очищ.

II. Стандартные или контрольные образцы с надежно установленным содержанием тантала (порядка 0,n % Ta_2O_5), в которых отсутствуют гафний, вольфрам, эрбий и тулий и не содержатся в значительных количествах (n %) элементы, близкие по атомному номеру к танталу.

I2. "Пустые" пробы - известняк и кварцевый песок, не содержащие тантала, гафния, вольфрама, эрбия и тулия (по данным спектрального анализа), а также больших количеств элементов с атомными номерами 50-83.

I3. Искусственные стандартные смеси для определения зависимости $i_{пр.} = f(S_{пр})$ с содержанием тантала ~ I% и ~I0% Ta_2O_5, изготовленные на основе различных наполнителей (см. табл. 2).

Таблица 2

Стандартные искусственные смеси

№ серии	Содержание Ta_2O_5	Состав наполнителя
Т- I	I% / I0%	Al_2O_3
Т- 2	I% / I0%	$CaCO_3$
Т- 3	I% / I0%	I вес.ч. Fe_2O_3 + I вес.ч. $CaCO_3$
Т- 4	I% / I0%	Fe_2O_3
Т- 5	I% / I0%	5 вес. ч. Fe_2O_3 + I вес. ч. SzO
Т- 6.	I% / I0%	3 вес. ч. Fe_2O_3 + I вес. ч. SzO

Методика приготовления стандартных смесей аналогична принятой в спектральных методах анализа. Сначала готовят наполнители указанного состава, тщательно перемешивая их компоненты. Отвешивают 9,00 г наполнителя, из этого количества приблизительно 2 г помещают в ступку, добавляют I,000 г пятиокиси тантала, смачивают спиртом, тщательно истирают и перемешивают. Добавляют остальной наполнитель и снова перемешивают, дважды смачивая спиртом. Полученная смесь после полного испарения спирта содержит около I0% Ta_2O_5. Точное содержание рассчитывают, исходя из количества примесей во взятой пятиокиси тантала.

Навеску I,000 г полученной смеси смешивают таким же способом с 9,00 г того же наполнителя. Получают вторую смесь, содержащую в I0 раз меньше пятиокиси тантала, чем первая.

Таким образом приготовляют стандартные смеси на каждом наполнителе с содержанием ~1% и ~10% Ta_2O_5.

Из каждой смеси готовят прессованием 2-3 таблетки и надписывают на них карандашом номер смеси и содержание пятиокиси тантала.

Смеси, изготовленные на чистом известняке, как обладающие средними абсорбционными свойствами, используют в качестве эталонов: первую (~1% Ta_2O_5) - для определения содержаний < 3% Ta_2O_5, вторую (~10% Ta_2O_5) - для определения содержаний > 3% Ta_2O_5.

Правильность состава эталонов (то есть, соответствие фактического содержания пятиокиси тантала расчетному) проверяют сопоставлением результатов рентгенорадиометрического анализа стандартных или контрольных образцов с паспортным содержанием в них пятиокиси тантала.

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

14. Подложки - 2 шт. - плоскопараллельные диски-таблетки из смеси пятиокиси тантала и полистирола. Готовят прессованием смесей 200-250 мг Ta_2O_5 и 500 мг полистирола (первая) и 700- 900 мг Ta_2O_5 и 500 мг полистирола (вторая). Первую подложку используют при определении содержаний < 3% Ta_2O_5, вторую - при определении содержаний > 3% Ta_2O_5. Для выбора подложки не обязательно знать точное содержание тантала. Каждую подложку закрепляют в отдельную оправу из плексигласа (рис. 3, 4).

15. Дифференциальные фильтры. Приготовляют из окисей гольмия и тулия способом, рекомендованным в инструкции к прибору Минерал-2[6]. Поверхностная плотность гольмия в фильтре должна быть 0,242 г/см^2, тулия - 0,224 г/см^2.

Аппаратура и оборудование

А. Выпускаемые промышленностью

1. Приборы "Минерал - 2" (РАП-8)[x] или "Минерал-3"[6] в комплектации, выпускаемой заводом.

x) Для фильтрования излучения источника Tu^{170} в штатив прибора должны быть внесены конструктивные изменения и дополнения, указанные на рис. 5 и 6 и в приложении к инструкции.

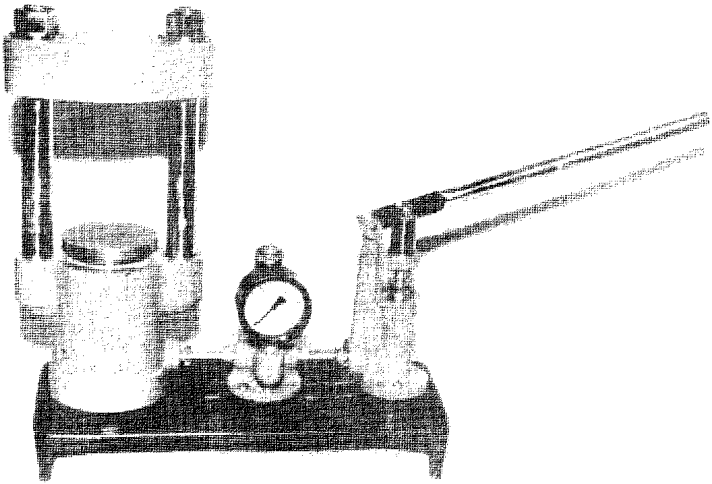


Рис. I. Гидравлический пресс (общий вид)

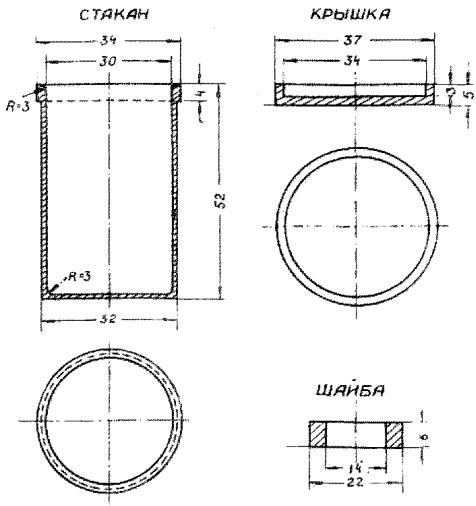


Рис. 2. Стакан для смешивания исследуемого материала с полистиролом. Стакан с крышкой выполнены из нержавеющей стали, шайба-из латуни.

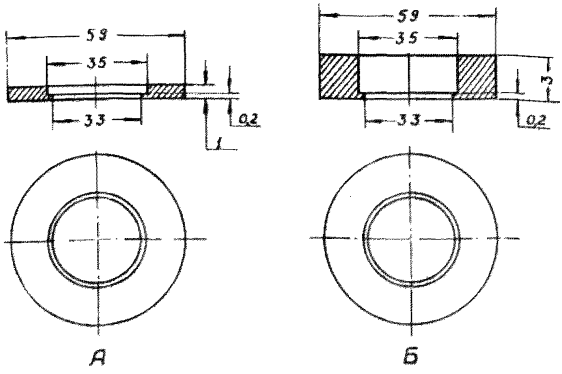


Рис. 3. Оправы из плексигласа. А - для подложки, Б - для пробы (масштаб по вертикали увеличен в 5 раз).

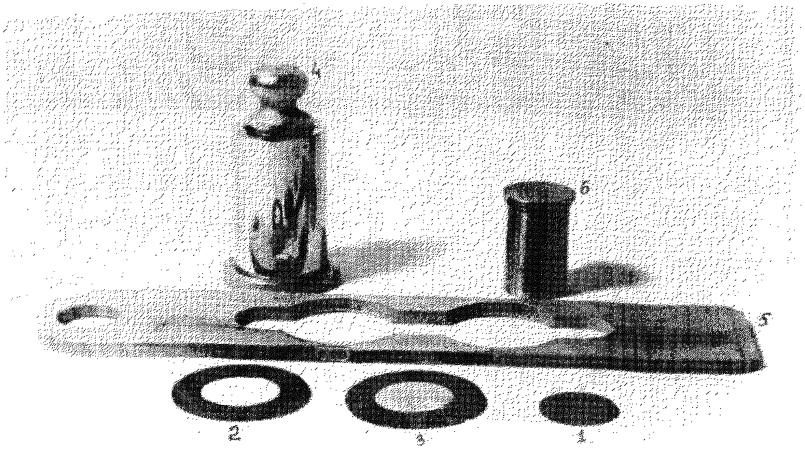


Рис. 4. Принадлежности для определения тантала.
1 - проба, 2 - оправа для подложки, 3 - оправа для пробы, 4 - прессформа, 5 - кассета для проб, 6 - стакан для смешивания исследуемого материала с полистиролом.

2. Радиоактивный изотоп Tu^{170} в виде ампулированного источника активностью 0,3-0,5 г экв. радия.

3. Весы аналитические.

4. Пресс гидравлический на ~ 4 тонны (рис. I). Рекомендуется школьный пресс, выпускаемый заводом "Физприбор № 2".

Б. Специально изготовляемое

I. Емкости в виде стаканов с плотно закрывающейся крышкой и с шайбой (рис. 2) для перемешивания исследуемого материала с полистиролом - IO шт.

2. Оправа для подложки (рис.3А) - 3 шт.

3. Оправа для пробы (рис. 3Б) - 3 шт.

Ход анализа

I. 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 =0,555 г/см^2).

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

Навески 4,00 г пробы и I,00 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 (5 г) засыпают в прессформу [x] (рис. 4), разравнивают поворотом поршня прессформы с легким нажимом на его головку и прессуют

x) В комплекте к прибору "Минерал-2" прессформа именуется "приспособление для изготовления фильтров".

в течение ~1 мин. под давлением ~150 кг/см^2 (по манометру).

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

При изготовлении подложки и эталонных образцов для большей прочности таблеток прессформу со спрессованным материалом нагревают до ~150^{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).

П. Подготовка прибора к работе

Прибор настраивают на K_α - линии тантала по прилагаемой к нему инструкции [6]. Для обеспечения максимальной чувствительности следует установить такую ширину окна дискриминатора и такой коэффициент усиления, чтобы отношение корня квадратного из величины фона к полезному сигналу было наименьшим. Затем оценивают максимально возможную счетную загрузку прибора. Для этого при различных положениях источника, начиная с более удаленного, измеряют интенсивность аналитических линий тантала от двух проб, содержащих ~1% и ~3% Ta_2O_5 ($J_{пр.1}$, $J_{пр.3}$) и для каждого положения источника вычисляют отношение $J_{пр.3}/J_{пр.1}$. Максимальную скорость счета с тулиевым 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 гольмиевому и ртутному излучателям юстируют фильтры как указано в инструкции к прибору.

Излучатели изготовляются в виде таблеток на основе известняка и содержат соответственно ~10% гольмия и ~10% ртути.

При отсутствии ртутных излучателей юстировать фильтры по энергиям, превосходящим энергию К-края поглощения тулия, можно по рассеянному γ-излучению Tu^{170} , используя в качестве рассеивателя таблетку "пустого"

известняка (максимум рассеянного на известняке излучения соответствует энергии ~72 кэв). Фильтры считаются отъюстированными, если величина их разбаланса не более 0,5%. Разбаланс фильтров проверяют измерением трех "пустых" проб, приготовленных также в виде таблеток из Fe_2O_3, $CaCO_3$ и Al_2O_3.

Ш. Определение содержания тантала

В одно из гнезд кассеты для проб (рис.4) устанавливают подложку, закрепленную в оправе, в другое - пустую оправу. Толщина последней равна толщине оправы, в которой помещена подложка.

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

Кассету вводят в соответствующую прорезь штатива, устанавливают так, чтобы проба попала под поток возбуждающего излучения, и измеряют скорость счета от пробы с тулиевым ($N'_{пр.}$) и гольмиевым ($N''_{пр.}$) фильтрами, делая по два замера 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 тулиевым ($N'_{п+пр.}$) и гольмиевым ($N''_{п+пр.}$) фильтрами, делая также по два замера 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

---

x) Пустую пробу измеряют только без подложки.

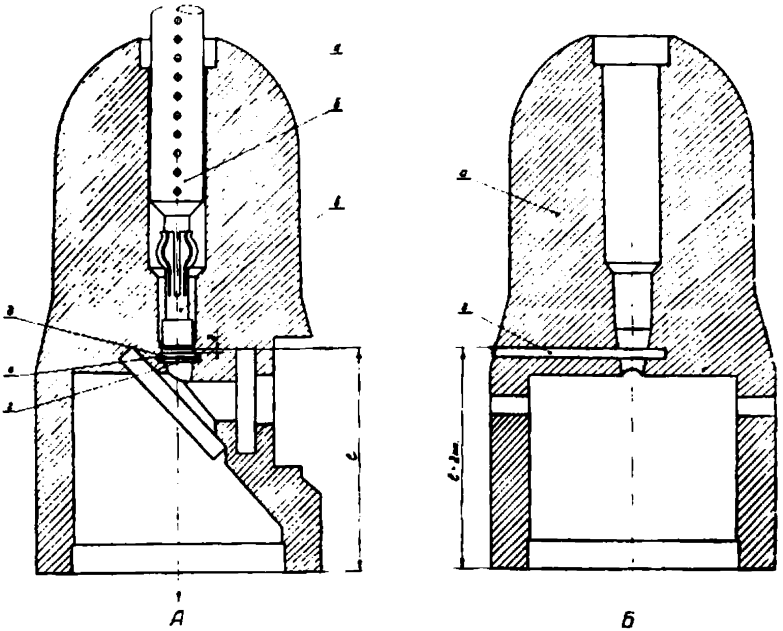


Рис.5. Схематический разрез свинцовой камеры штатива после внесения конструктивных изменений.
А - сечение в плоскости, проходящей через оси вертикального (для источника) и горизонтального (для датчика) каналов.
Б - сечение в плоскости, проходящей через ось вертикального канала и перпендикулярной оси горизонтального канала.
а - свинцовая камера, вынутая из силуминового корпуса и отделенная от дна; б - держатель источника; в - цанга; г - дополнительная прорезь в свинцовой камере; д - дополнительный экран; е - дополнительная кассета; l - расстояние от основания камеры до дна цанги при крайнем опущенном положении держателя источника с цангой-размер для разметки положения прорези.
Примечание: на рис. 5Б цанга, держатель изотопа и кассета вынуты.

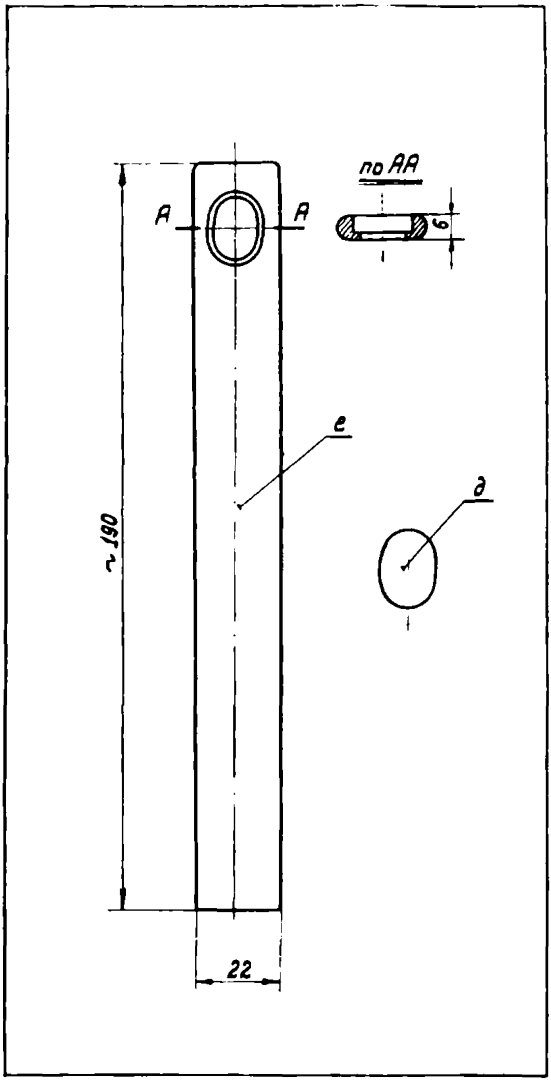


Рис.6. Дополнительная кассета (е) и дополнительный экран (д).
Выполнено: е – из дюраля, д – из свинца.

дня эталонную и пустую пробу измеряют 2- 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 I мин, пробы без подложки - 4 мин. при содержании $<0,I-0,2\%$ Ta_2O_5, 2 мин. при содержании 0,I-I% Ta_2O_5 и I мин. при содержании $>I\%$ Ta_2O_5.

Форма записи результатов измерений приведена в таблице 3.

Указания по технике безопасности даны в инструкции по эксплуатации прибора [6].

IУ. Вычисление результатов

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

I. Среднее значение разности скоростей счета Δ с [illegible]ним 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 $J_{пр.}$:

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

где Δ_o - разбаланс фильтров, определяемый по измерениям (без подложки) пустой пробы (известняка):

$$\Delta_o = (N'_o - N''_o)_{ср.}$$

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

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

4. Величину $S_{пр.}$ для каждой пробы:

$$S_{пр.} = \frac{J_{п.пр.}}{J_{п.эт.}}$$

По графику $i_{пр.} = f(S_{пр.})$ (рис. 7) находят соответствующее найденному $S_{пр.}$ значение коэффициента $i_{пр.}$.

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

Таблица 3

№ проб	Измерения проб с подложкой ("пр+п")					Измерения проб без подложки ("пр")					Скорость счета от подложки при экранировании ее пробой	$S_{пр} = \frac{\Delta_{п\,пр}}{\Delta_{п\,эт}}$	$i_{пр}$ – снимается с графика	$C_{пр} = \frac{C_{эт}(\Delta_{пр} - \Delta_0)}{(\Delta_{эт} - \Delta_0) i_{пр}}$
	Длительность измерения (отсчета) t мин.	Счет с фильтрами 10^3 имп. Tu фильтр N'	Счет с фильтрами 10^3 имп. Ho фильтр N''	$(N' - N'')$	$\Delta_{пр+п} = \left(\frac{N'-N''}{t}\right)_{ср}$	Длительность измерения (отсчета) t мин.	Счет с фильтрами 10^3 имп. Tu фильтр N'	Счет с фильтрами 10^3 имп. Ho фильтр N''	$(N' - N'')$	$\Delta_{пр} = \left(\frac{N'-N''}{t}\right)_{ср}$	$\Delta_{п\,пр} = \Delta_{пр+п} - \Delta_{пр}$			% Ta_2O_5
I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4	I5

I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4	I5
ср. $\Delta_{п+эт} = \frac{90,80 + 90,80}{2} = 90,80$														
ср. $\Delta_{эт.} = \frac{32,20 + 32,40}{2} = 32,30$														
Δ_o = 0,I - разбаланс фильтров														
Эталон 0,7% Ta_2O_5 в известняке	I	256,5	I65,I0	9I,40		2	327,70	262,80	64,90		59,77			
	I	256,4	I63,90	92,50		2	327,20	263,40	63,80					
				ср.9I,95	9I,95				ср.64,35	32,I8				
Проба Д-34	I	I85,0	I34,0	5I,00		I	I45,0	II8,5	26,5		24,20	0,405	0,675	0,85
	I	I85,0	I34,0	5I,00		I	I45,I	II8,0	27,I					
				ср. 5I,00	5I,00				ср. 26,80	26,80				

$\Delta_{п+эт} - \Delta_{эт}$ = 9I,95-32,I8=59,77

$\Delta_{п+пр.} - \Delta_{пр.}$ = 5I,00-26,80=24,20

Пример вычисления результатов анализа

Для смеси Т-5 $S_{пр.} = \frac{\Delta_{п+пр.} - \Delta_{пр.}}{\Delta_{п+эт} - \Delta_{эт}} = \frac{63,00-26,45}{90,80-32,30} = \frac{36,55}{58,50} = 0,625$

$i_{пр.} = \frac{\Delta_{пр.} - \Delta_o}{\Delta_{эт} - \Delta_o} = \frac{26,45 - 0,I}{32,30 - 0,I} = \frac{26,35}{32,20} = 0,818$

$S_{пр.} = \frac{\Delta_{п+пр.} - \Delta_{пр.}}{\Delta_{п+эт} - \Delta_{эт}} = \frac{24,20}{59,77} = 0,405$

из графика (рис. 7) $i_{пр} = f(S_{пр})$ находим $i_{пр}$, соответствующее данному $S_{пр.}$ = 0,405 и равное 0,675

$$C_{пр} = \frac{C_{эт}(\Delta_{пр.} - \Delta_o)}{(\Delta_{эт} - \Delta_o) i_{пр.}} = \frac{0,7 \cdot (26,80-0,I)}{(32,I8-0,I) \cdot 0,675} = \frac{0,7 \cdot 26,70}{32,08 \cdot 0,675} = 0,85\%$$

Примечание: Приведенные данные измерений получены с источником Tu^{170} ~0,05–0,08 г. экв.Ra .

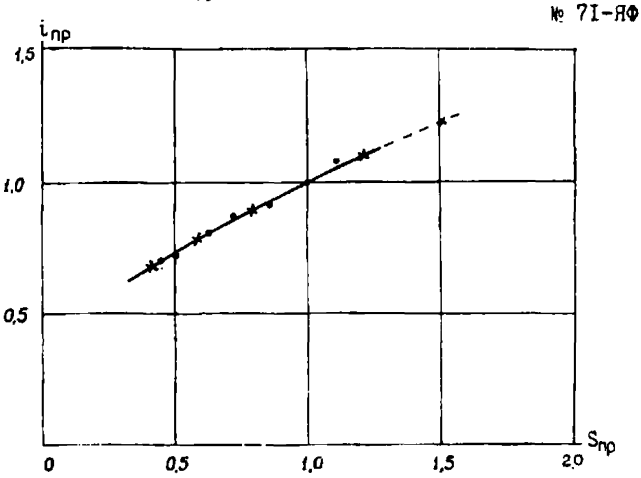


Рис. 7. График зависимости $i_{пр.} = f(S_{пр.})$
о - экспериментальные точки, х - теоретические точки, рассчитанные по формуле (4) при $m \cdot \bar{\mu}_{эт} = 0,36$ и $S_{пр.} = 1,5; 1,2; 0,8; 0,58; 0,41$.

Содержание тантала рассчитывают по формуле (I). Пример расчета приведен в табл. 3.

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

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

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

$$S_{пр.} = \frac{J_{п\,пр.}}{J_{п.эт}} = \frac{e^{-m\bar{\mu}_{пр.}}}{e^{-m\bar{\mu}_{эт}}} \quad , \qquad (3)$$

где: $\bar{\mu}_{эт}$, $\bar{\mu}_{пр.}$ - приведенные массовые коэффициенты поглощения первичного (возбуждающего) и вторичного (аналитических линий) излучения соответственно в эталонном образце и в исследуемой пробе.

$\nu_{пр.}$ - коэффициент, зависящий от $S_{пр.}$, $J_{пр.}$, $J_{эт}$, $c_{пр.}$, $c_{эт}$ следующим образом:

$$i_{пр.} = f(S_{пр.}) = \frac{\frac{J_{пр.}}{C_{пр.}}}{\frac{J_{эт}}{C_{эт}}} = \frac{m\cdot\bar{\mu}_{эт}(1-S_{пр.}e^{-m\bar{\mu}_{эт}})}{(m\bar{\mu}_{эт}-2{,}3\,lg\,S_{пр.})(1-e^{-m\bar{\mu}_{эт}})} \qquad (4)$$

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

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

$$m\cdot\bar{\mu}_{эт} = 2{,}3\,lg\frac{J_{п}}{J_{п\,эт}} \qquad (5)$$

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

Значение $i_{пр.}$ в зависимости от $S_{пр.}$ вычисляют по формуле (4), задавая ряд дискретных значений величины $S_{пр.}$ в пределах от 0,3 до 1,4 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 Ta_2O_5, равной концентрации ее в эталонном образце (смесь на основе $CaCO_3$).

---

x) При анализе руд и продуктов их обогащения величина $S_{пр.}$ практически может изменяться в пределах 0,6–1,1 в зависимости от состава исследуемого материала.

Для каждой искусственной стандартной смеси рассчитывают значение величины $S_{пр}$ по формуле (2) и коэффициента $i_{пр}$ по формуле (4).

Пример такого расчета дан в таблице 3.

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

Литература

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

2. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. Гостехиздат, 1957г.

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

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, 1961г.

6. Техническое описание и инструкция по эксплуатации рентгенорадиометрического анализатора Минерал- 2.

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

8. 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 г.

9. Якубович А.Л., Залесский В.Ю. Ж. Зав.лабор. № 6, 1961г.

Приложение

Конструктивные изменения в штативе прибора "Минерал-2"

Конструктивные изменения в приборе заключаются в введении в него подвижного экрана для фильтрования излучения источника Tu^{170}.

Экраном служит свинцовая пластинка толщиной 0,8-1 мм, перекрывающая устье каллиматора вертикального канала датчика, в котором находится источник Tu^{170}.

В штативе прибора со стороны, откуда вводятся кассеты с пробами и фильтрами, делают дополнительную прорезь через литой силуминовый корпус и свинцовую камеру (рис.5), через которую с помощью дополнительной кассеты (рис.6) подводят экран под устье каллиматора.

Приблизительные размеры прорези и ее положение в свинцовой камере штатива, а также размеры экрана, дополнительной кассеты и окна в ней для экрана указаны на рис. 5 и 6.

Необходимо учитывать следующее:

1. Прорезь делают в плоскости, перпендикулярной оси вертикального канала (в котором находится источник) и расположенной на 2 мм ниже дна цанги при крайнем опущенном положении держателя источника, которое фиксируется расстоянием 1 на рис. 5. Нельзя делать сквозную прорезь с выходом на противоположную сторону.

2. Дополнительную кассету из дюраля изготовляют по размерам прорези.

3. Экран и окно в кассете, в которое вставляют экран, по форме должны соответствовать сечению устья каллиматора, а по размерам должны быть шире этого сечения на 1 мм в каждую сторону. Окно в кассете размечают, вставив кассету в прорезь до упора.

4. В литом силуминовом корпусе штатива прорезь делают по месту.

Сдано в печать 2/XII-67г. Подписано к печати27/VI-68 г.
Л 79866 Заказ 84 Уч.изд.л.1,2 Тираж 320 экз.

Опытно-экспериментальное предприятие ВИМСа

КЛАССИФИКАЦИЯ

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