МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

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



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 9-ЯФ

ОЛОВО

МОСКВА - 1965 г.

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Ядерно-физические методы
Инструкция № 9 - ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ РЕНТГЕНО-РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (В И М С)

Москва, 1965 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964
инструкция № 9 - ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным Советом
по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб.
(протокол № I от 25.XII.64 г.)

Председатель	В.Г.Сочеванов
Председатель секции ядерно-физических методов	А.Л.Якубович
Ученый секретарь	Р.С.Фридман

Инструкция № 9 - ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № I от 25.XII. 1964 г.)и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/УШ-65 г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА[x/]

Сущность метода

Флуоресцентный рентгенорадиометрический метод анализа основан на возбуждении характеристического рентгеновского излучения пробы радиоактивным источником туллий-I70 и на последующей регистрации этого излучения с помощью сцинтилляционного спектрометра (I,3,4,5). Анализ ведется, как правило, по К-линиям рентгеновского излучения определяемого элемента. Эти линии отделяются от линий излучения других присутствующих в пробе элементов с помощью дифференциальных фильтров.

Для выполнения анализа используют выпускаемый промышленностью рентгено-радиометрический анализатор, применительно к которому и составлена настоящая инструкция.

Флюоресцентный рентгенорадиометрический анализ может проводиться по методике измерений в "тонких" слоях, в насыщенных слоях, по методике двухслойных измерений, с дифференциальными фильтрами или без них.

Предлагаемая в настоящей инструкции методика измерений в "тонких" слоях с дифференциальными фильтрами хотя и проигрывает несколько по чувствительности, но является наиболее универсальной, так как при этом сводится до минимума влияние вещественного состава пробы.

Флюоресцентный рентгенорадиометрический метод при измерениях в "тонких" слоях (поверхностная плотность пробы I0мг/см^2) с использованием дифференциальных фильтров применим для анализа порошковых проб руд, минералов, горных пород и продуктов обогащения в условиях полевых и стационарных лабораторий при содержании олова от 0,02% до его содержания в чистом касситерите (79,8 %).

---

x/ Внесена в НСАМ ЦЛ Производственного Госгеолкома Киргизской ССР, I964 г.

Аналитическая линия олова ($E_{K_\alpha Sn} \simeq$ 25 Кэв) лежит в области энергий, в которую не попадают линии L - серии даже самых тяжелых элементов. Единственный мешающий элемент при определениях олова-серебро, которое не является сопутствующим олову элементом. При этом содержание приблизительно 4,7% Ag эквивалентно I% Sn . Очевидно, ошибка, вызываемая наличием в пробе серебра, возможна лишь в очень редких случаях, поэтому настоящая инструкция не предусматривает введения поправок на мешающее влияние серебра.

Допустимые расхождения [x/] Таблица I

Содержание олова, %	Допустимые расхождения, отн.%
I - 5	I0 - 6
0,25- I	I5 - I0
0,05 - 0,25	30 - I5

Реактивы и материалы

I. Ацетон.

2. Цапон-лак, раствор. Фотопленку без эмульсии растворяют в ацетоне. Консистенция лака должна быть такой, чтобы фильтровальная бумага, смазанная лаком, при высыхании не коробилась.

3. Эталоны и "пустые" пробы. Приготовляют таким же способом, как и определяемые пробы (см.раздел "ход анализа").

В качестве эталона может быть использована проба, типичная по составу для данного объекта исследований, содержание олова в которой тщательно и многократно определялось химическим методом.

Эталон может быть также приготовлен путем добавления известного количества чистого соединения олова в пробу, не содержащую олова, но типичную по составу вмещающих пород. При анализе проб с концентрацией олова до I0% применяют эталон с содержанием 5-I0% олова, а при анализе проб с более высокими концентрациями - с содержанием I5-20% олова.

[x/] Изменения и дополнения к "Временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР", I962 г.

Пустая проба служит для определения фона при анализе. В качестве таковой берется проба, не содержащая олова, состав которой подобен составу вмещающих пород анализируемых проб. Если состав анализируемой пробы не известен, в качестве пустой пробы используют тонко растертый кварцевый песок. В этом случае нижний предел определяемого содержания олова увеличивается до 0,05%.

Аппаратура

1. Прибор "Минерал-2" (РАП-8) в комплектации, выпускаемой заводом Источник излучения - радиоактивный изотоп Тулий-170 активностью 0,02-0,1 г.экв. Ra.
2. Аналитические или торзионные весы.

Ход анализа

А. Подготовка проб к анализу

На дно специального стакана (2) укладывают 20-30 кружков фильтровальной бумаги, затем в стакан вставляют вкладыш.

Навеску 28-32 мг тонко истертой пробы (-200 меш), взятую с точностью до 0,1-0,2 мг на аналитических или торзионных весах, всыпают через отверстие вкладыша в стакан и наливают 4-5 мл ацетона. Вкладыш сверху закрывают крышкой. Так как крышка может быть загрязнена остатками предыдущей пробы, между ней и вкладышем прокладывают кальку. Стакан с содержимым несколько раз встряхивают и устанавливают на ровную горизонтальную площадку, чтобы проба осела равномерным слоем на фильтровальной бумаге. После того как ацетон впитается в фильтровальную бумагу (1-2 мин), верхний кружок с осевшей на нем пробой вынимают из стакана, помещают на ровную поверхность и смачивают пробу 3-4 к каплями жидкого цапон-лака. После высыхания (2-3 мин) проба готова к измерению. При плохом закреплении пробы на фильтровальной бумаге (проба осыпается) надо использовать более густой цапон-лак. Если фильтровальная бумага с пробой после высыхания коробится, то цапон-лак делают более жидким, разбавляя его ацетоном[x/].

x/При работе по подготовке проб должны быть учтены требования техники безопасности при использовании ацетона.

Б. Подготовка прибора к работе.

Прибор после включения должен прогреться не менее 20 минут, после чего контролируют напряжение питания (стрелка микроамперметра должна стоять на красной риске шкалы).

Для проверки работы пересчетных декад переключатель "контроль и работа" устанавливают в положение "К" : при этом на счетчик поступают импульсы, и если пересчетная схема работает нормально, можно начинать измерения.

При анализе проб переключатель устанавливается в положение "работа".

Подготовленную пробу или соответствующий эталон помещают в прободержатель и устанавливают в датчик прибора для облучения, после чего выбирают положение порога дискриминатора. Ориентировочно положение дискриминатора определяют по максимальному значению скорости счета без фильтров; более точно порог дискриминатора устанавливают по максимальному значению разности скоростей счета с серебряным и палладиевым фильтрами.

Расстояние между источником и пробой должно быть такое, чтобы скорость счета при измерении с любым из фильтров не превышала 250-300 тыс.импульсов в минуту. При больших скоростях счета возможна перегрузка прибора (просчет импульсов), что может привести к искажению результатов рентгенорадиометрического анализа. Для уменьшения измеряемых скоростей счета источник отодвигается от пробы.

В. Проведение анализа

Для определения олова в пробах применяют палладиевый и серебряный фильтры, которыми комплектуется прибор "Минерал-2"; поверхностная плотность фильтров - 67 мг/см^2.

Скорость счета для пробы, эталона и чистого наполнителя (пробы, не содержащей олова) измеряют по одной минуте дважды с каждым фильтром при постоянном расстоянии от источника до пробы и берут среднее значение измерений для каждого фильтра.

В датчик прибора устанавливают чистый наполнитель и измеряют скорость счета с серебряным, а затем палладиевым фильтрами. Вычисляют разность скорости счета " Δ_0" между зна-

чениями, полученными с серебряным и палладиевым фильтрами. Далее определяют разность скоростей счета соответственно для эталона и пробы. Все измерения выполняют с точностью до десятков импульсов.

Вычисление результатов анализа. Содержание олова вычисляют по формуле:

$$C = K \frac{\Delta - \Delta_o}{m}$$

где: C – искомое содержание олова, %;

Δ и Δ_o – средние величины разностей скоростей счета, полученных с каждого из фильтров соответственно для пробы и наполнителя;

m – вес пробы, мг;

K – коэффициент пропорциональности, определяемый по измерениям пробы с известным содержанием олова (эталон)

$$K = \frac{C_{эт.} \cdot m_{эт.}}{\Delta_{эт} - \Delta_o}$$

Таблица 2

Форма записи данных и пример расчета результатов анализа

№ проб	Вес в мг	Скорость счета импульсов с фильтрами (тысяч в минуту)		Δ= Ag–Pd	Δ средн.	$\Delta_{ср.} - \Delta_o$	C % Sn
		Ag	Pd				
Эталон Sn =7,8	29,4	220,4 221,0	101,3 102,0	119,1 119,0	119,0	118,5	7,8
Наполнитель	30,2	27,85 27,90	27,42 27,50	0,43 0,40	Δ_o=0,42	–	0,0
234	28,5	45,16 45,00	35,10 35,30	10,06 9,70	9,88	9,39	0,64
235	31,2	165,3 164,7	94,2 94,0	71,1 70,7	70,9	70,4	4,38
Эталон Sn =7,8%	29,4	223,2 222,8	102,2 102,0	121,0 120,8	120,9	120,4	7,8
Наполнитель	30,2	28,00 28,13	27,50 27,51	0,50 0,62	Δ_o=0,56	–	0,0

Пример расчета:

$$\Delta_o = \frac{\Delta'_o + \Delta''_o}{2} = \frac{0,42 + 0,56}{2} = 0,49 \quad \Delta_{эт} - \Delta_o = \frac{118,5+120,4}{2} = 119,4$$

$$K = \frac{C_{эт.} \cdot m_{эт}}{\Delta_{эт.} - \Delta_o} = \frac{7,8 \cdot 29,4}{119,4} = 1,92$$

проба 234 $C = K \frac{\Delta - \Delta_o}{m} = 1,92 \frac{9,39}{28,5} = 0,64\%$ Sn

проба 235 $C = K \frac{\Delta - \Delta_o}{m} = 1,92 \frac{70,41}{31,2} = 4,83\%$ Sn

Разности скоростей счета (Δ_o и $\Delta_{эт}$) чистого наполнителя и эталона определяют через каждые 1-1,5 часа и при расчете берут средние значения коэффициента эталонирования "К" и величины Δ_o для данного интервала времени. Форма записи и пример расчета приведены в таблице 2.

Для расчетов достаточно пользоваться логарифмической линейкой.

Литература

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

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

3. Якубович А.Л.,Залесский В.Ю. Заводская лаборатория № 6, 1961 г.

4. Якубович А.Л., Залесский В.Ю. Труды Рижского Всесоюзного совещания по применению радиоактивных изотопов в народном хозяйстве. т.4, Москва 1961 г.

Подписано к печати 27.II.65г.
Заказ 181 Уч.изд.л.0,4 110365I Тираж 300
Ротапринт ВИМСа

Выписка из приказа ГТК 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.

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