

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



Научный совет по аналитическим
методам

Ядерно-физические методы
Инструкция № 185-ЯФ

ЦИРКОНИЙ

Москва
1981

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по аналитическим методам.

воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям ИСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Ядерно-физические методы
Инструкция № 185-ЯФ

*Согласовано
Зам. начальника
Технического управления
Мингео СССР
И.И.Малков*

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В ПОРОШКОВЫХ ПРОБАХ
РУД И ПРОДУКТОВ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1981

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29 октября 1976 г. инструкция № 185-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 35 от 27 марта 1980 г.)

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции
ядерно-физических методов

А.Л.Якубович

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 185-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 35 от 27.III.80) и утверждена ВИМСом с введением в действие 1 апреля 1981 г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В ПОРОШКОВЫХ ПРОБАХ РУД И ПРОДУКТОВ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ*)

Сущность метода

Методика флуоресцентного рентгенорадиометрического определения циркония, разработанная Л.И.Вознесенским, В.Э.Герлингом, А.В.Грабовским, В.В.Сиденко, И.И.Совцовым, В.А.Макагоновым и А.А.Волковым, заключается в измерении интенсивности характеристического K_{α_2} излучения циркония (17,7 кэВ), возбуждаемого в пробе источником первичного излучения на основе изотопа ^{109}Cd при анализе руд и промпродуктов, содержащих до 14% ZrO_2 , и на основе ^{241}Am при анализе концентратов, содержащих более 14% ZrO_2 . Энергия основных линий изотопов ^{109}Cd и ^{241}Am составляет 22,2 и 59,6 кэВ соответственно. Вторичное излучение регистрируется полупроводниковым детектором.

Цирконий определяют в насыщенных слоях по способу спектральных отношений³. Аналитическим параметром является отношение

$$\varrho = \frac{n_x}{n_B} \quad (1)$$

где: n_x - интенсивность аналитической линии циркония,
 n_B - интенсивность некогерентно рассеянного излучения источника (^{109}Cd или ^{241}Am).

Содержание циркония в пробе определяют по градуировочному графику зависимости величины спектрального отношения (ϱ) от содержания циркония в пробе (С). Для построения градуировочного графика используют пробы близких по составу

*) Внесено в ИСАМ ВИРГом НПО "Рудгеофизика" и Ковдорским ГОК.

ву руд или продуктов обогащения, содержание циркония в которых установлено химическими методами. Результаты химического анализа должны быть подтверждены результатами контрольного химического анализа зашифрованных проб с отклонениями в пределах допустимой погрешности.

Определение циркония мешают стронций, ниобий и торий. Характеристическое излучение этих элементов возбуждается источниками ^{109}Cd и ^{241}Am одновременно с характеристическим излучением циркония. Влияние стронция ($K\beta$ -линия 15,8 кэВ), ниобия ($K\alpha$ -линия 16,6 кэВ) и тория ($L\beta$ -линия 16,1 кэВ, $L\beta_1$ -линия 15,6 кэВ) выражается в завышении скоростей счета в каналах регистрации циркония вследствие недостаточного энергетического разрешения полупроводниковых детекторов и избирательного возбуждения циркония $K\beta$ -линией ниобия. Влияние тория и ниобия проявляется, кроме того, в изменении абсорбционных свойств пробы по отношению к рассеянному излучению источника. На абсорбционные свойства пробы могут также влиять более тяжелые элементы (например, гафний), K - и L -края поглощения которых находятся между аналитической линией циркония и линией первичного излучения источника.

Чтобы исключить вклад $K\beta$ -линии стронция и $K\alpha$ -линии ниобия в каналы регистрации циркония, вносят поправки. Изменение абсорбционных свойств пробы, вызываемое присутствием гафния, не учитывается ввиду его невысокого содержания. Так как относительный вклад тория в каналы регистрации циркония незначителен (1% ThO_2 эквивалентен 0,3% ZrO_2), а содержание тория в рудах обычно не превышает 0,02% ThO_2 , его влияние также не учитывают.

Методика рекомендуется для определения циркония при его содержании более 0,05% ZrO_2 при условии, что содержание ниобия не превышает трехкратного содержания циркония, а содержание тяжелых элементов при исследовании концентратов не превышает 3% от содержания циркония. При более высоких содержаниях мешающих элементов точность определения циркония снижается. Достаточная точность может быть достигнута

Таблица I
 Допустимые расхождения⁴ ($D_{\text{доп}}$), фактические расхо-
 ждения ($D_{\text{эксп}}$) и запас точности (Z)

Содержание	ZrO ₂ , %	$D_{\text{доп}}$	$D_{\text{эксп}}$	Z
70 и выше		-	1,7	-
60 - 69,99	}	-	1,96	-
50 - 59,99		-		
40 - 49,99		-		
30 - 39,99		-		
20 - 29,99	}	3,4	3,9	1,2
10 - 19,99		4,7		
5 - 9,99		6,0		
2 - 4,99		9,0	-	-
1 - 1,99		14	-	-
0,5 - 0,99		20	12	1,7
0,2 - 0,499		26	15	1,7
0,1 - 0,199		35	29	1,2
0,05 - 0,099		45	41	1,1

при введении поправок, позволяющих учесть изменение абсорбционных свойств пробы при разных содержаниях мешающих элементов.

Методика опробована с применением рентгенорадиометрической аппаратуры с кремниевыми и германиевыми детекторами на комплексных рудах сложного вещественного состава и продуктах их обогащения в диапазоне содержаний от 0,03 до 98,2% ZrO₂.

В табл. I даны допустимые расхождения между основными и повторными определениями циркония⁴ ($D_{\text{доп}}$), расхождения, полученные авторами инструкции ($D_{\text{эксп}}$), и запас точности ($Z = \frac{D_{\text{доп}}}{D_{\text{эксп}}}$).

Содержание циркония в рудах, на которых опробовалась методика, составляет от 0,05 до 0,5% ZrO₂; в соизмеримых количествах присутствуют стронций и ниобий. Кроме этих элементов в значительных количествах содержится железо (29% Fe), кальций (1% CaO), магний (14% MgO), кремний (8% SiO₂),

фосфор (7% P_2O_5), углерод (7% CO_2), алюминий (2% Al_2O_3), калий (0,7% K_2O), титан (0,5% TiO_2), натрий (0,3% Na_2O), ванадий (0,06% V_2O_5). Содержание остальных элементов незначительно.

Полученный из комплексных руд концентрат содержит 96-99% суммы ZrO_2 и HfO_2 . Гафний входит в состав содержащих цирконий минералов. Содержание гафния в концентрате может составлять от 0,5 до 2% HfO_2 , и оно коррелируется с содержанием циркония. Из других элементов в концентрате могут присутствовать кремний (0,2-0,8% SiO_2), фосфор (0,2-0,6% P_2O_5), кальций (0,2-0,5% CaO), сера (0,3% SO_3), алюминий (0,1-0,5% Al_2O_3), магний (0,1-0,2% MgO), железо (0,05-0,15% Fe_2O_3), титан (0,05-1,5% TiO_2), натрий и калий (0,3-0,5% $NaO_2 + K_2O$), тантал и редкоземельные элементы.

Руды других типов месторождений циркония и получаемые из них концентраты имеют более простой вещественный состав.

А п п а р а т у р а

1. Многоканальный амплитудный анализатор импульсов АИ-256-6 или АИ-128-1 с цифрорпечатающим устройством БЗ-15-ИМ или БЗ-15 соответственно¹.

2. Радиоизотопный источник ^{109}Cd активностью 10 мКи при определении до 14,0% ZrO_2 и ^{241}Am активностью 350 мКи при определении более 14,0% ZrO_2 .

3. Кремниевый (БДРК-1-25) или германиевый (БДРГ-1/3-20Б) полупроводниковый блок детектирования².

4. Спектрометрическая установка СЭС2-03⁸.

5. Блок возбуждения, конструкция которого представлена на рис. 1. Блок выполнен в виде цилиндра из свинца, в котором размещаются радиоизотопные источники первичного излучения и имеются каналы для частичной коллимации потоков первичного и вторичного излучения. Внешние размеры цилиндра определяются его защитными функциями. Диаметры коллиматоров первичного излучения определяются размерами источников и кювет, вторичного излучения - размерами кювет и входного бериллиевого окна детектирующего блока. При использовании ис-

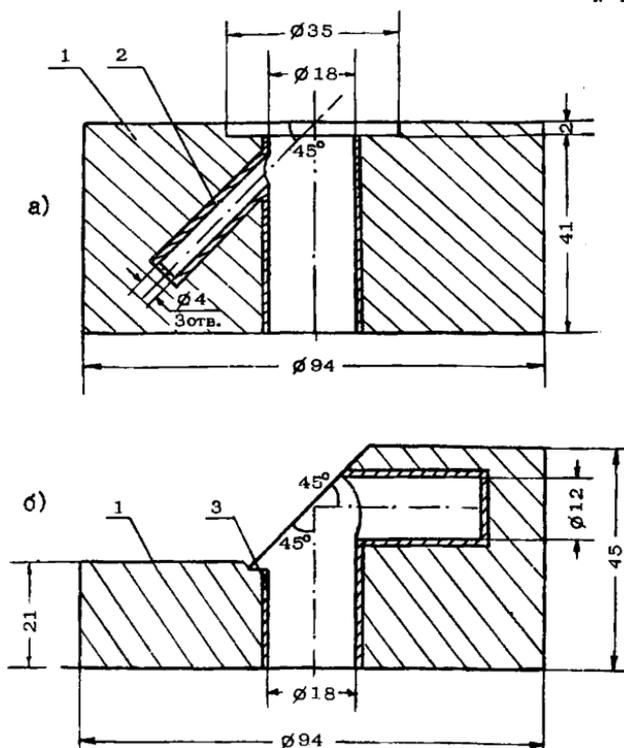


Рис. I. Блок возбуждения для определения циркония с источником: а - ^{109}Cd , б - ^{241}Am .
1 - свинец, 2 - кадмий, 3 - медь.

точника ^{109}Cd поверхности коллиматоров кадмируют, а при использовании ^{241}Am покрывают медью.

6. Кюветы, конструкция которых представлена на рис. 2. Кюветы представляют собой полые цилиндры из алюминия или из оргстекла - материалов, не создающих мешающих линий в анализируемой части спектра. Дном кюветы служит тонкая лавсановая пленка, удерживаемая двумя прижимными кольцами, надетыми на внешнюю сторону цилиндров.

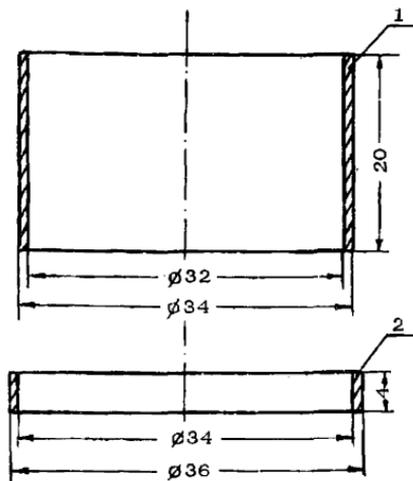


Рис.2. Кювета для порошковых проб.
1 - цилиндр, 2 - прижимное кольцо для лавсановой пленки.

Ход анализа

1. Подготовка проб

Анализируемые пробы должны быть истерты до 200 меш, навеска пробы ~ 60 г для концентрата и ~ 40 г для руды. Мерной ложкой отбирают 8,5 см³ пробы, высыпают в кювету, встряхивают и уплотняют порошок, постукивая дном кюветы о стол. Количество и степень уплотнения порошка должны быть постоянными. Кюветы должны быть одинаковой высоты и диаметра, из одинакового материала. Пробы нельзя хранить в помещениях с повышенной влажностью.

Для контроля градуировочного графика готовят контрольные пробы (3-5 штук) в виде плоско-параллельных дисков (по размерам кювет) из рудного материала, равномерно перемешанного со связующей основой для прессования (клей БФ-2, полистирол и др.). Содержание циркония в контрольных пробах подбирают таким образом, чтобы равномерно охватить весь диапа-

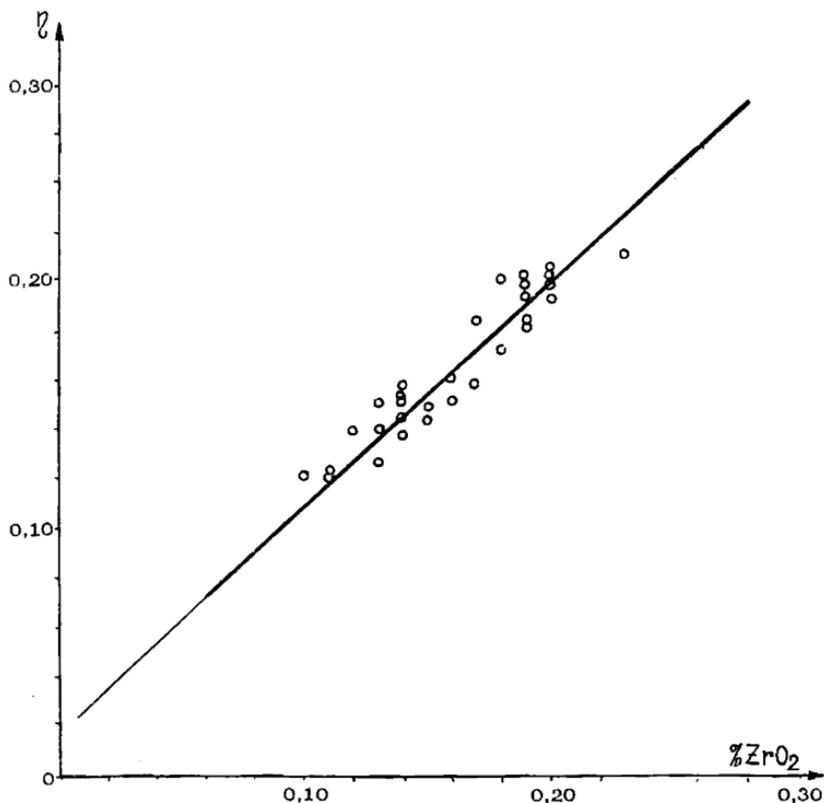


Рис.3. Градуировочный график (зависимость величины спектрального отношения η от содержания циркония С).

зон содержаний, по которым строится градуировочный график (рис. 3).

2. Подготовка аппаратуры

Приборы проверяют и настраивают по прилагаемым к ним инструкциям.

На блок возбуждения и на примыкающую к нему часть блока детектирования с внешней стороны наносят метки. Перед на-

чалом измерений проверяют постоянство геометрических условий измерений по взаимному расположению меток.

Спектрометрическую установку СЭС2-03 настраивают таким образом, чтобы максимум аппаратного спектра, соответствующий некогерентно рассеянному излучению линии источника ^{109}Cd приходился на 250 канал анализатора АИ-256-6 или 125 канал анализатора АИ-128-1, а максимум аппаратного спектра, соответствующий некогерентно рассеянному излучению линии источника ^{241}Am - на 236 или 118 каналы. При такой настройке влияние аппаратной нестабильности в наименьшей степени сказывается на результатах измерений.

Правильность настройки прибора проверяют по спектрам одной-двух контрольных проб.

3. Выполнение измерений

Анализируемую пробу помещают в блок возбуждения. Измеряют спектр вторичного излучения пробы. Информацию регистрируют с помощью цифropечатающего устройства. Экспозиция измерений спектра определяется скоростью счета и выбирается таким образом, чтобы среднеквадратическая статистическая погрешность измерений составляла $\sim 0,6$ от допустимой среднеквадратической погрешности анализа. Для радиоактивного изотопа ^{109}Cd (активность 10 мкКи) экспозиция составляет ~ 10 мин., для ^{241}Am (активность 350 мкКи) - $\sim 2-5$ мин.

Чтобы сохранить постоянство статистической погрешности анализа, экспозицию измерений по мере распада источника первичного излучения необходимо увеличивать.

4. Обработка результатов измерения

Интенсивность аналитической линии циркония (n_x) определяют из выражения :

$$n_x = N_{Zr} - N_{\varphi Zr} - K_{Sz} (N_{Sz} - N_{\varphi Sz}) - K_{Nb} (N_{Nb} - N_{\varphi Nb}) \quad (2)$$

где: N_{Zr} , N_{Sz} и N_{Nb} - число импульсов, зарегистрированных в участках спектра, соответствующих

K_{Zr} - линиям циркония, стронция и ниобия;

$N_{\varphi Zr}, N_{\varphi Sr}, N_{\varphi Nb}$ - число импульсов, обусловленных фоновым излучением соответствующих участков спектра;

K_{Sr}, K_{Nb} - коэффициенты, определяющие вклад характеристического излучения стронция и ниобия в участок спектра аналитической линии циркония.

Протяженность отдельных участков спектра, по которым суммируют число импульсов при определении интенсивности K_{Zr} -линий циркония, ниобия и стронция и при определении фона, должна составлять 0,5-0,6 кэВ. Границы участков, определяемые номерами каналов амплитудного анализатора импульсов, устанавливаются таким образом, чтобы они располагались приблизительно симметрично относительно максимума фотопика данного элемента. Фон определяют по участкам спектра, в которые не попадает характеристическое излучение других элементов, содержащихся в исследуемых пробах. При отсутствии мешающих элементов (ниобия и стронция) выделяют два фоновых участка, расположенных слева и справа от фотопика циркония, и величину фона для циркония ($N_{\varphi Zr}$) находят как среднюю величину из числа импульсов, зарегистрированных в каждом участке. Если в пробах присутствуют стронций и ниобий, то выделяют два фоновых участка: один - слева от фотопика стронция, второй - справа от фотопика ниобия. Среднее число импульсов, зарегистрированных в этих фоновых участках, принимают за величину фона для циркония и мешающих элементов (ниобий и стронций).

Коэффициенты K_{Sr} и K_{Nb} зависят от энергетического разрешения спектрометра и от протяженности участков спектра, по которым определяются интенсивности аналитических линий элементов. Величину коэффициентов определяют по результатам измерения скорости счета импульсов от искусственных проб, содержащих мешающий элемент и не содержащих циркония;

$$K_{Sr} = \frac{N_{Zr} - N_{\varphi Zr}}{N_{Sr} - N_{\varphi Sr}}; \quad K_{Nb} = \frac{N_{Zr} - N_{\varphi Zr}}{N_{Nb} - N_{\varphi Nb}} \quad (3)$$

Интенсивность рассеянного излучения источника (n_s) определяют по числу импульсов, зарегистрированных в участке спектра фотопика некогерентно рассеянного излучения. Протяженность этого участка составляет 5 кэВ, а границы участка расположены симметрично относительно максимума фотопика.

По найденным интенсивностям аналитической линии (n_x) и некогерентно рассеянного излучения (n_s) определяют величину спектрального отношения $\frac{n_x}{n_s}$ и по градуировочному графику (рис. 3) находят содержание циркония в пробе.

Если содержание ниобия в рудах превышает более чем в три раза содержание циркония, а содержание тяжелых элементов выше 3% от содержания циркония, а также при выполнении высокоточных анализов, в полученные результаты определения циркония вносят поправки на содержание мешающего элемента. Величину поправки δ (в % ZrO_2) определяют по вспомогательному графику и вычитают из результатов определения циркония. Содержание мешающего элемента определяют химическим или другим методом.

5. Построение градуировочных графиков

Для руд и для различных продуктов их обогащения строят отдельные графики (рис. 3). Для построения каждого из них используют 20-30 порошковых проб, представляющих руду, изучаемого геологического объекта или продукта их обогащения с точно установленными химическим анализом содержаниями циркония, равномерно охватывающими весь интервал определяемых концентраций.

Содержание в этих пробах элементов, избирательно возбуждающих цирконий и влияющих на абсорбционные свойства проб, должно соответствовать среднему содержанию этих элементов в анализируемых рудах или продуктах их обогащения.

По результатам рентгенорадиометрического анализа градуировочных проб вычисляют значения спектральных отношений (η) и на миллиметровой бумаге строят график зависимости величины η от содержания циркония (% ZrO_2) в пробах (С). Масштаб

Графика должен обеспечивать определение циркония с точностью 0,0005% ZrO_2 в интервале содержаний до 0,1% ZrO_2 ; 0,001% ZrO_2 в интервале 0,1-1,0% ZrO_2 ; 0,005% ZrO_2 в интервале 1-10% ZrO_2 ; 0,01% ZrO_2 в интервале 10-30% ZrO_2 ; 0,05% ZrO_2 в интервале 30-70% ZrO_2 ; 0,1% ZrO_2 при содержании ZrO_2 более 70%.

При построении графика корреляционной зависимости $\eta = f(C)$, представляющего собой линию, усредняющую результаты анализа градуировочных проб, необходимо следить за тем, чтобы суммы положительных и отрицательных отклонений отдельных точек (% ZrO_2) были равны. Несоблюдение этого условия ведет к систематической ошибке в результатах анализа.

6. Построение вспомогательного графика

Для построения вспомогательного графика (например, для ниобия) $\delta = f(C_{Nb})$, где C_{Nb} - содержание ниобия, используют 20-30 рудных проб данного месторождения или продукта их обогащения с точно установленным химическим анализом содержанием циркония. Содержание мешающего элемента в этих пробах, также установленное химическим методом, должно равномерно характеризовать весь возможный интервал его содержаний. В каждой пробе определяют содержание циркония рентгенорадиометрическим методом и для каждой пробы вычисляют величину δ как разность между результатами определения циркония (% ZrO_2) рентгенорадиометрическим и химическим методами:

$$\delta = C_{pp} - C_x \quad (4)$$

7. Контроль стабильности аппаратуры

Для проверки стабильности аппаратуры определяют содержание циркония в контрольных пробах. Стабильность аппаратуры ежедневно проверяют перед началом работы и в течение всего рабочего дня через равные промежутки времени, но не реже, чем через час. Результаты измерений вносят в журнал контроля стабильности аппаратуры.

В каждой контрольной пробе не менее 30 раз определяют цирконий рентгенорадиометрическим методом. Содержание циркония определяют по градуировочному графику и находят среднее значение многократных определений. Это значение носит условный характер, так как вещественный состав контрольной пробы и ее физическое состояние отличны от состава и состояния тех проб, по которым строился градуировочный график.

Критерием стабильности аппаратуры служит величина среднеквадратического отклонения ($\sigma_{\text{воспр}}$) определяемого в контрольной пробе содержания циркония. Эта величина характеризует аппаратурную воспроизводимость измерений. Величину $\sigma_{\text{воспр}}$ вычисляют по формуле:

$$\sigma_{\text{воспр}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} /C_{\text{CP}} - C_i^2}{n-1}}, \quad (5)$$

где: C_{CP} - среднее содержание циркония в контрольной пробе по данным рентгенорадиометрического анализа, % ZrO₂;

C_i - содержание циркония по данным i -го рентгенорадиометрического определения, % ZrO₂;

n - число определений.

При нормальной работе аппаратуры среднее значение $\sigma_{\text{воспр}}$, вычисленное не менее чем по тридцати измерениям, не должно превышать величины допустимой среднеквадратической погрешности анализа. Нормальное отклонение результата единичного определения содержания циркония в контрольных пробах от среднего значения не должно превышать утроенного значения $\sigma_{\text{воспр}}$. Если отклонение равно $3\sigma_{\text{воспр}}$ или более, следует проконтролировать настройку и, если нужно, снова настроить прибор. Если после настройки прибора при новых измерениях несколько раз получатся отклонения более $3\sigma_{\text{воспр}}$, необходимо проверить исправность прибора и сохранность контрольных проб. Прибор считается исправным, если при тридцати измерениях контрольных проб в двадцати случаях отклонение не превышает допустимого значения $\sigma_{\text{воспр}}$, а отклонение более $3\sigma_{\text{воспр}}$ встречается не бо-

лее одного раза. Для проверки сохранности контрольной пробы сравнивают отклонение для нее с отклонениями для других, ранее проанализированных контрольных проб.

После обнаружения и устранения неисправностей в приборе, замены источников излучения, изменения их размещения и других операций, связанных с изменением геометрических условий измерения, прибор снова настраивают и строят градуировочный график.

Техника безопасности

При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности, предусмотренные для работы с радиоактивными источниками^{5,6}.

Литература

1. Анализатор многоканальный амплитудный АИ-256-6. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. ЖШ 2.800.144 Т0.1975.100 с.
2. Блоки детектирования рентгеновского излучения БДРГ-3/1, БДРГ-3/2. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Е Ю.280.080 Т0.19с.
3. Мейер В.А., Очкур А.П., Кудрявцев Ю.Н. и др. Способ спектральных отношений в рентгенорадиометрическом методе изучения элементного состава руд в естественных условиях. В сб. "Вопросы рудной геофизики" вып. 6, ЛГУ, Л., 1965 с. 68-73.
4. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания ИСАМ, М., ВИМС, 1975.
5. Нормы радиационной безопасности (НРБ-76). Атомиздат, М., 1978.
6. Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. ОСП-72. Атомиздат, М., 1973, с.55.
7. Очкур А.П., Томский И.В., Яншевский Ю.П. и др. Гамма-методы в рудной геологии. "Надра", Л., 1976, стр. 407.
8. Установка спектрометрическая СЭС2-03. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. ЖШ 1.287.459. Т0.1974. стр.64.

9. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиалговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, М., 1973, стр. 392.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х	№ 103-Х
№ 53-Х	
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-ЯФ	№ 116-ЯФ
№ 13-Х	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-ЯФ	№ 158-ЯФ
№ 69-Х	№ 163-Х
№ 78-Х	№ 174-Х
№ 102-С	№ 177-С

Инструкция № 185-ЯФ

Заказ № 114. Л-89856. Подписано к печати 29/IV-81г.
Объем 0,9 уч.-изд.л. Тираж 500

Ротапринт ОЭП ВИМСа

