

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



Научный совет по аналитическим
методам

Рентгеноспектральные методы

Инструкция № 80-РС

СВИНЕЦ

МОСКВА
1969

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 ВНИИСОМ.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВНИИСОМ, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Рентгеноспектральные методы
Инструкция № 80-РС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ
РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ
МЕТОДОМ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 80 - РС рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория - при содержаниях свинца от 0,05 до 5% и для анализа рядовых геохимических проб - VI категория - при содержаниях свинца от 0,05 до 0,001%.

/ Протокол № 13 от 6 июня 1968 г. /

Председатель ИСАМ

В.Г. Сочеванов

Председатель секции рентгено-
спектральных методов

И.В. Сорокин

Ученый секретарь

Р.С. Фридман

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ РЕНТГЕНО-СПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ^{х/}

Сущность метода

Метод рентгеноспектрального определения свинца, предложенный в 1968 г. С.С. Лениным и И.В. Сериковым, основан на измерении интенсивности флуоресцентной $L_{\beta_{1,2}}$ -линии свинца, возникающей при облучении пробы первичными рентгеновскими лучами, источником которых служит рентгеновская трубка с молибденовым анодом. Применение молибденового анода обеспечивает, во - первых, увеличение интенсивности излучения $L_{\beta_{1,2}}$ -линии свинца, а во- вторых, вызывает интенсивное некогерентное рассеяние K_{α_1} -линии молибдена, величина которого зависит от состава проб, что дает возможность внести поправку, чтобы исключить влияние состава. По интенсивности некогерентного рассеяния определяют также интенсивность фона для $L_{\beta_{1,2}}$ -линии свинца. Это позволяет значительно повысить производительность, а также увеличить точность определений за счет снижения статистической ошибки измерения фона. Свинец определяют по методу измерения в толстых слоях^{1,3}.

Содержание свинца рассчитывают по формуле:

$$\% \text{Pb} = K \frac{\int L_{\beta_{1,2}}}{\int H} \quad / I /$$

х/ Внесена в ИСАМ рентгеноспектраль и лабораторией ВИРТа, 1968 г.

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

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

$J_{L\beta_{1,2}}$ - интенсивность $L\beta_{1,2}$ -линии свинца в пробе;
 J_H - интенсивность излучения, некогерентно рассеянного пробой;

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

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

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

Метод позволяет определять свинец в геологических порожковых пробах разнообразного вещественного состава при его содержании от 0,001 до 5%^{XXX}. Методика по точности соответствует допустимым расхождениям /см.табл. I/ для содержаний от 5 до 0,05%^{XXXX}.

x/ Содержание мешающих элементов может быть оценено по интенсивности - K_{λ_1} -линий этих элементов.

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

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

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

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

Таблица I.

Допустимые расхождения между параллельными определениями ²

Содержание свинца, %	Допустимые расхождения, отн. %.
1,0 - 10	10 - 3
0,5 - 1,0	15 - 10
0,05 - 0,5	30 - 15

Реактивы и материалы

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

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

Аппаратура и принадлежности.

1. Рентгеновский спектрометр ФРС-2 / АРС-13/, уком - плектованный молибденовой рентгеновской трубкой .

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

3. Держатель для тарелочки / рис. I /^{х/}
4. Ступка агатовая или яшмовая^{xx/}
5. Весы аналитические.

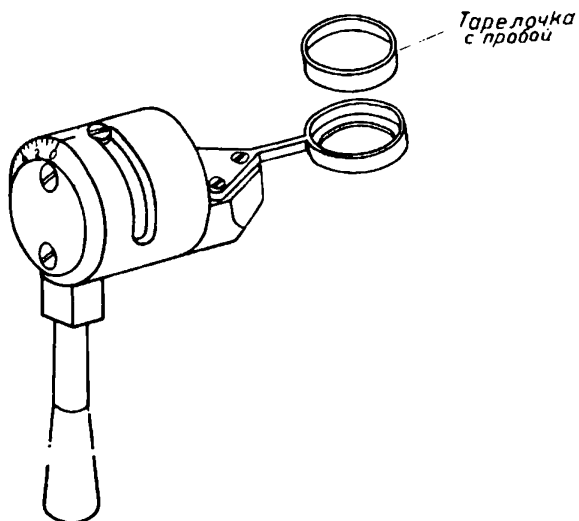


Рис. I.

Держатель для проб.

-
- х/ Переделывают соответствующим образом держатель, входящий в комплект спектрометров, выпускавшихся до 1967 г.
- xx/ Рекомендуется использовать механическую ступку типа СМЕМ.

Ход определения.

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

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

Построение графика зависимости интенсивности излучения фона от интенсивности некогерентного рассеяния K_{α_1} -линии молибдена. Чтобы найти интенсивность излучения фона I_{ϕ} на месте $L_{\beta_{1,2}}$ -линии свинца по величине интенсивности некогерентного рассеяния K_{α_1} -линии молибдена, следует построить график зависимости $I_{\phi} = f(I_{\mu})$.

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

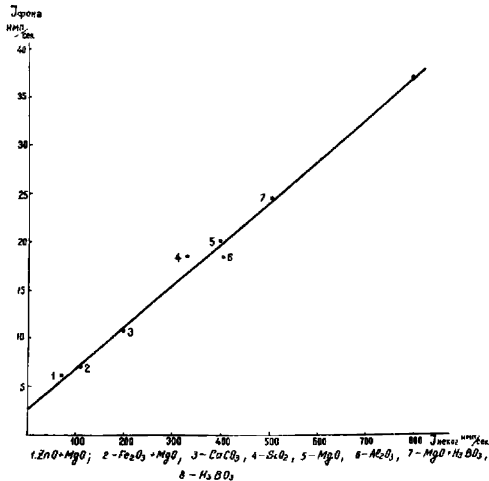


Рис.2. График зависимости интенсивности излучения фона от интенсивности некогерентного рассеяния К-линии молибдена.

Порядок и условия измерений. Щель спектрометра уста - навливают на $L_{\beta_{1,2}}$ -линию свинца, длина волны которой равна 980 ХЕ. Тарелочку с пробой, вставленную в держатель, поме - щают под пучок первичного рентгеновского излучения. Угол между поверхностью пробы и горизонтальной плоскостью при всех измерениях должен быть постоянным / $35 - 45^{\circ}$ / . Из - меряют суммарную интенсивность линии свинца и фона $J = J_{L_{\beta_{1,2}}} + J_{\text{ф}}$ два - три раза, каждый раз по 10 секунд, и берут среднюю величину. Если содержание свинца в пробах меньше 0,01%, то измеряют один раз в течение 100 секунд. Таким образом измеряют интенсивность $L_{\beta_{1,2}}$ -линий свинца во всех пробах серии, состоящей из 10-20 образцов. Для опре - деления коэффициента К / формула 2 / в начале и в конце каждой серии измеряют интенсивность линии свинца в эталоне. Затем щель спектрометра переводят на длину волны 731 ХЕ / на место некогерентно рассеянной K_{β_1} -линии молибдена/,

а дискриминатор ставят в интегральный режим работы. Изменяют два раза по 10 секунд интенсивность некогерентного рассеяния J_H как для эталона, так и для проб.

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

$$J_{L_{\beta_{1,2}}} = J - J_\Phi$$

Содержание свинца в пробе вычисляют по формуле 1.

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

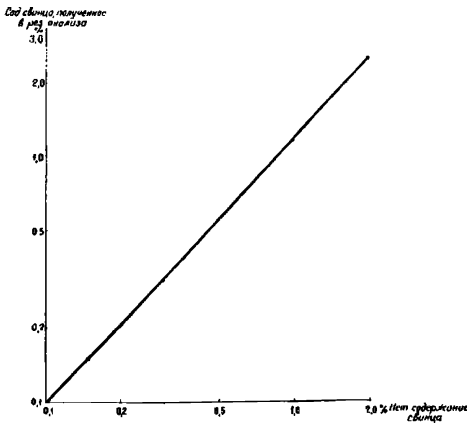


Рис. 3.

График для введения поправок в результаты определения.

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

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

Таблица 2.

Форма журнала

№ пп	№ проб	$\text{J}_{98\text{T}} \text{XE}$		$\text{J}_{73\text{T}} \text{XE}$		$\text{J}_{\text{ф}}$ имп./сек.	$\text{J}_{\text{ф}} \rho_{12}$ имп./сек.	С най-денное %	С прав-лен-ное %
		отдель-ные замеры	сред-нее	отдель-ные за-меры	сред-нее				

Техника безопасности.

При работе с рентгеновской установкой необходимо руководствоваться правилами работы с рентгеновскими аппаратами⁴. При работе с радиоактивными пробами необходимо соблюдать правила и нормы работы с радиоактивными изотопами⁵.

Литература

1. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. Госиздат физ-мат. литературы .Москва, 1959 г.
2. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1960 г. и изменения и дополнения к ней, 1962 г.
3. Либхафски Х.А. и др. Применение поглощения и испускания рентгеновских лучей. Москва, Металлургиздат, 1964 г.
4. Правила устройства и эксплуатации рентгеновских кабинетов и аппаратов, утв. Госсанинспекцией СССР 11 мая 1961 г. Справочник по технике безопасности и производственной санитарии, т. 3, Ленинград, 1963 г.

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

Сдано в печать 18/УП-68г. Подп. к печ. 9/ХП-68
Л58633 Заказ 77 Тираж 400 экз.

Опытно-экспериментальное предприятие : Са

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я
 лабораторных методов анализа минерального сырья
 по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IV.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
V.	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
VI.	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
VII.	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 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	