

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



**Научный совет по аналитическим
методам**

**Ядерно-физические методы
Инструкция № 192-ЯФ**

СЕРЕБРО

**Москва
1982**

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 НСАМ "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 № 192-ЯФ

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

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ
И РУДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1982

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 инструкция № 192-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 36 от 14.I.81 г.)

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции
ядерно-физических методов

А.Л.Якубович

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 192-ЯФ рассмотрена и рекомендована в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 36 от 14.I.81) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 марта 1982 г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ^{*)}

Сущность метода

Серебро определяют флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом³ по интенсивности K_{α} -линии характеристического излучения, возбуждаемого с помощью радиоизотопного источника Am-241 активностью 100-200 микрои.

По методике, разработанной Е.И.Зайцевым, В.М.Гнездиловым, В.Г.Лаптевым, А.А.Медведевым, А.А.Кожуховским, измеряют интенсивность вторичного излучения от порошковых проб с поверхностной плотностью 2,5 г/см² с помощью полупроводникового Si(Li) - детектора в пяти участках спектра, соответствующих характеристическому излучению серебра ($K_{\alpha} = 22,2$ кэВ), кадмия ($K_{\alpha} = 23,2$ кэВ), сурьмы ($K_{\alpha} = 26,4$ кэВ), бария ($K_{\alpha} = 32,2$ кэВ) и некогерентно рассеянного излучения источника Am-241.

Для учета частичного наложения характеристического излучения кадмия на аналитический пик серебра при недостаточном энергетическом разрешении детектора измеряют вторичное излучение в области K_{α} -линии кадмия.

Результаты измерений вторичного излучения в областях K_{α} -линии сурьмы и K_{α} -линии бария используют для учета влияния этих элементов при их повышенном содержании на интенсив-

^{*)} Внесено в ИСАМ лабораторией рентгенорадиометрического анализа Кайракумской геологоразведочной экспедиции Управления геологии Тадж.ССР и лабораторией ядерно-физических методов ИМГРЭ.

ность излучения в области аналитического пика серебра. Это влияние становится заметным при содержании сурьмы и бария более 0,2-0,3%.

Интенсивность некогерентно рассеянного излучения измеряют для учета различий абсорбционных и рассеивающих свойств исследуемых и эталонных проб.

Влияние кадмия, сурьмы, бария учитывают с помощью номограмм:

$$1 - C(Ag) = f[\eta(Ag); \eta(Cd)]$$

$$2 - C(Ag) = f[\eta(Ag); \eta(Sb)]$$

$$3 - C(Ag) = f[\eta(Ag); \eta(Ba)] \text{ или } C(Ag) = f[\eta(Ag); C(Ba)],$$

в которых $\eta(Ag) = \frac{N(Ag)}{N(P)}$; $\eta(Cd) = \frac{N(Cd)}{N(P)}$; $\eta(Sb) = \frac{N(Sb)}{N(P)}$; $\eta(Ba) = \frac{N(Ba)}{N(P)}$, где $N(Ag)$; $N(Cd)$; $N(Sb)$; $N(Ba)$; $N(P)$ зарегистрированные количества импульсов в пиках аналитических линий серебра, кадмия, сурьмы, бария и некогерентно рассеянного излучения;

$C(Ag)$; $C(Ba)$ - содержание серебра и бария в пробе. Номограммы строят по результатам измерения интенсивности излучения двухэлементных искусственных смесей с различными содержаниями серебра и каждого из мешающих элементов. Диапазон содержаний элементов в смесях выбирают, исходя из освоенности состава руд и пород изучаемого месторождения.

Если в исследуемых пробах содержатся барий и сурьма в мешающих количествах, то предварительно находят по соответствующим градуировочным графикам содержание бария и сурьмы и затем определяют содержание серебра по номограмме $C(Ag) = f[\eta(Ag); C(Ba)]$, где $C(Ba)$ - суммарное содержание бария и сурьмы в пробе.

Определению серебра мешают также рутений и родий, K_{β} -излучение которых попадает в область аналитического пика серебра: 1% рутения эквивалентен приблизительно 0,1% A_{α} , 1% родия - приблизительно 0,15% A_{α} .

Методика рекомендуется для определения серебра при его содержании от 0,001% до 0,1% в породах и рудах, в которых содержится не более 10% (в сумме) цинка, свинца, меди и железа, не более 15% бария и не более 2% сурьмы. Соотношение содержаний кадмия и серебра должно составлять не более 10:1.

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

Таблица I

Допустимые расхождения ($D_{\text{доп}}$), фактические расхождения ($D_{\text{эксп}}$) и запас точности (Z)

Содержание серебра, $\frac{\%}{\%}$	$D_{\text{доп}}$, отн. %	$D_{\text{эксп}}$, отн. %	Z
0,05 - 0,099	7	3,4	2,1
0,02 - 0,049	14	6,4	2,2
0,01 - 0,019	20	9,0	2,2
0,005 - 0,0099	25	10,4	2,4
0,002 - 0,0049	34	15,4	2,2
0,001 - 0,0019	42	28,6	1,5

Реактивы и материалы

1. Нитрат серебра AgNO_3 , х.ч.
2. Окись бария BaO , х.ч.
3. Окись кадмия CdO , х.ч.
4. Окись сурьмы Sb_2O_3 , х.ч.
5. Кварцевый песок SiO_2 , х.ч.

Все реактивы используются для приготовления искусственных смесей.

Аппаратура и оборудование

А. Выпускаемое промышленностью

1. Блок детектирования с полупроводниковым Si(Li) - детектором типа БДРК.
2. Комплект спектрометрической аппаратуры типа УИ-35-01 или "Лангур".
3. Многоканальный амплитудный анализатор типа АИ-256, АИ-1024 или LP-4840 "Нокия".

4. Один или два радиоизотопных источника Am-241 активностью до $8 \cdot 10^9$ Бк.

5. Электронновычислительная машина "Искра-122".

Б. Специально изготовляемое

1. Блок возбуждения (рис. 1). Служит для размещения источников радиоактивного излучения и кювет с исследуемой пробой.

2. Кюветы для порошковых проб. Кюветы состоят из двух плексигласовых (эбонитовых) колец, вставляющихся одно в другое. Между кольцами натягивается лавсановая пленка, образующая дно кюветы.

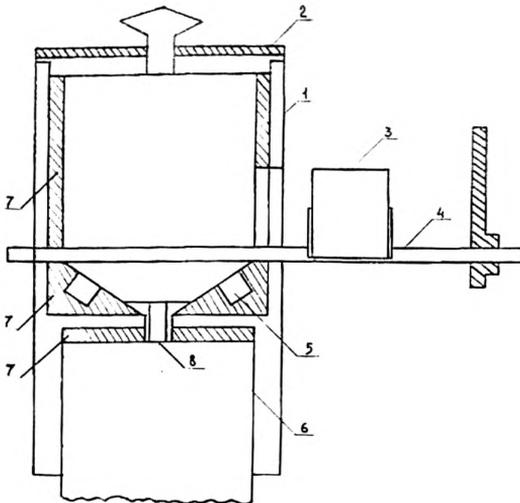


Рис. 1.
Блок возбуждения.
1, 2, 7 - радиационная защита;
3 - кювета с пробой; 4 - салазки для подачи пробы; 5 - источники возбуждающего излучения; 6 - блок детектирования; 8 - входное окно детектора.

Ход анализа

1. Подготовка искусственных смесей

Искусственные смеси готовят, смешивая в разных пропорциях серебро, мешающий элемент и наполнитель (SiO_2). Диапазон содержаний элементов в комплексе смесей должен перекрывать возможные вариации содержания этих элементов в исследуемых пробах (табл. 2).

Таблица 2

Содержание серебра и бария в искусственных смесях

Содержание бария, %	Содержание серебра, г/г			
0	0	50	200	500
2	0	50	200	500
5	0	50	200	500
10	0	50	200	500

2. Подготовка аппаратуры

Аппаратуру готовят к работе согласно инструкциям по эксплуатации. Используя моноэлементные эталонные пробы или смеси, устанавливают такое усиление, при котором аналитические области спектра располагаются в пределах энергетической шкалы спектрометра и на I кэВ шкалы приходится не менее 6-7 каналов анализатора.

3. Построение номограмм

Для построения номограммы измеряют вторичный спектр каждой пробы из серии двухэлементных смесей. Определяют общее число импульсов в каждом аналитическом пике, суммируя число их в каналах соответствующей энергетической области. Такими областями являются: для серебра 21,7-22,7 кэВ, для кадмия 22,7-23,7 кэВ, для сурьмы 25,9-26,9 кэВ, для бария 31,2-33,2 кэВ, для некогерентно рассеянного излучения 49-51 кэВ.

По результатам измерений рассчитывают для каждой пробы пару аналитических параметров η : например, для смесей с серебром и барием - параметры $\eta(\text{Ag}) = \frac{N(\text{Ag})}{N(\text{P})}$; $\eta(\text{Ba}) = \frac{N(\text{Ba})}{N(\text{P})}$

По полученным данным строят серию кривых $C(\text{Ag}) = f[\eta(\text{Ag})]$ при $\eta(\text{Ba}) = \text{const}$.

На рис. 2-4 приведены номограммы $C(\text{Ag}) = f[\eta(\text{Ag}); \eta(\text{Ba})]$ и $C(\text{Ag}) = f[\eta(\text{Ag}); \eta(\text{Ba})]$.

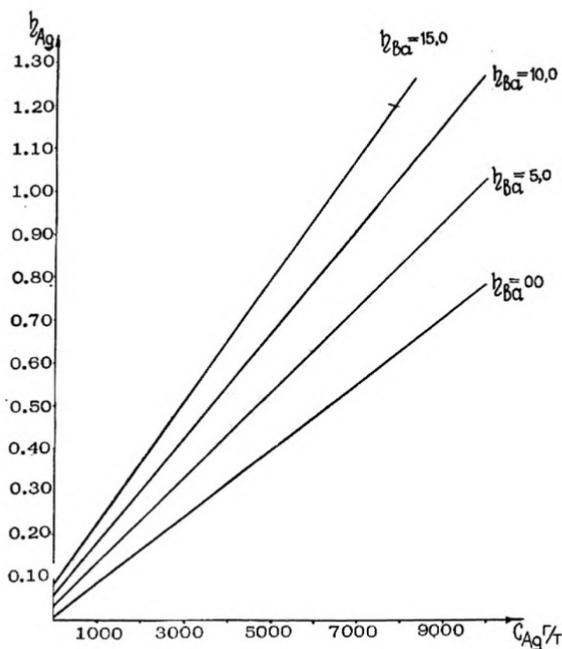


Рис. 2.
 Номограмма
 для учета
 влияния
 бария
 $C(Ag) \leq$
 ≤ 10000 г/т.

4. Подготовка проб

Пробу, истертую до 0,074 мм (200 меш), насыпают в кювету с предварительно очищенной поверхностью стенок и дна. Постоянным усилием разравнивают чистой стеклянной пластинкой поверхность порошка и уплотняют его. Для заполнения кюветы нужно приблизительно 30 г порошка.

5. Определение содержания серебра

С заданной экспозицией (4–5 мин) измеряют спектр вторичного излучения исследуемой пробы. Находят интенсивность вторичного излучения в пяти аналитических областях спектра, суммируя отсчеты в соответствующих каналах.

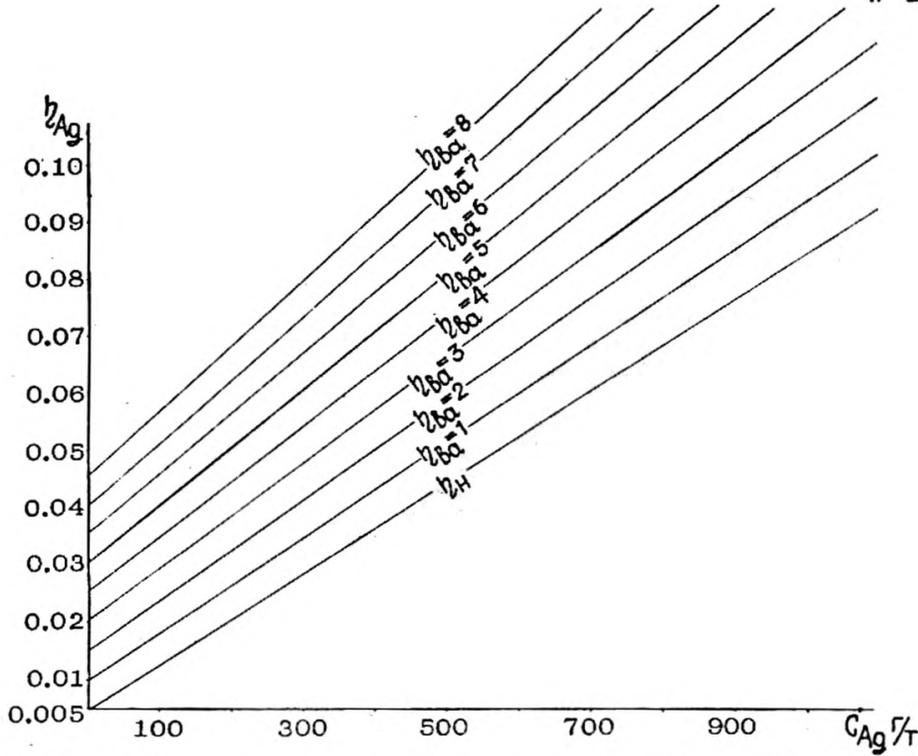


Рис. 3. Номограмма для учета влияния бария $C(Ag) \leq 1000$ г/т.

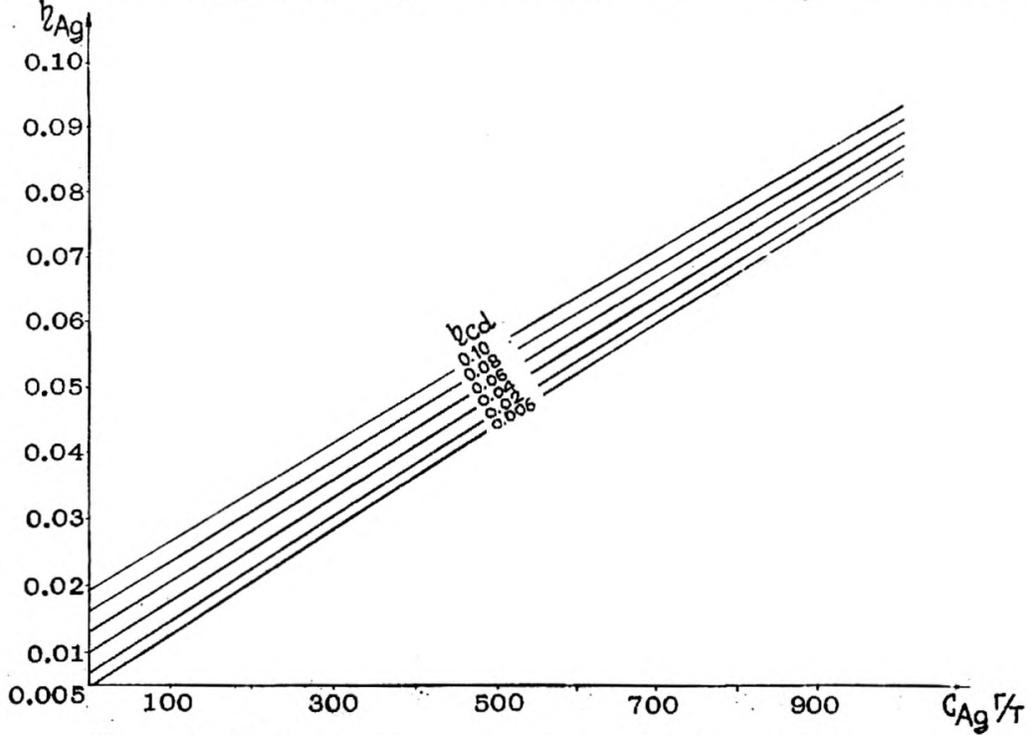


Рис. 4. Номограмма для учета влияния кадмия.

Рассчитывают аналитические параметры $\eta(\text{Ag})$, $\eta(\text{Cd})$, $\eta(\text{Sb})$, $\eta(\text{Ba})$ и записывают их в журнал (табл. 3).

Таблица 3

Форма записи результатов в журнале

Номер пробы	$\eta(\text{Ag})$	$\eta(\text{Cd})$	$\eta(\text{Sb})$	$\eta(\text{Ba})$	$\eta(\text{Ag})_{\text{испр.}}$	$C(\text{Ag})$
105778	0,0093	0,0180	0,0110	0,0604	0,0076	33

По номограмме $C(\text{Ag}) = f[\eta(\text{Ag}); \eta(\text{Cd})]$ находят значение $\eta(\text{Ag})_{\text{испр.}}$ с поправкой на влияние кадмия. Для этого находят точку пересечения горизонтальной линии, соответствующей измеренному значению $\eta(\text{Ag})$, с линией номограммы, соответствующей измеренной величине $\eta(\text{Cd})$. Из найденной точки опускают перпендикуляр до пересечения с нулевой ($\eta(\text{Cd}) = 0,006$) линией номограммы. Горизонтальная линия, проведенная из этой точки, указывает на вертикальной шкале исправленное значение $\eta(\text{Ag})_{\text{испр.}}$, которое и записывают в таблицу журнала.

При содержании сурьмы $C(\text{Sb}) < 0,2-0,3\%$ серебро определяют по номограмме $C(\text{Ag}) = f[\eta(\text{Ag})_{\text{испр.}}; \eta(\text{Ba})]$. Находят точку пересечения горизонтальной линии, соответствующей значению $\eta(\text{Ag})_{\text{испр.}}$, с линией номограммы, соответствующей величине $\eta(\text{Ba})$; перпендикуляр, опущенный из точки пересечения, указывает на горизонтальной шкале номограммы искомое содержание серебра.

При большом содержании сурьмы и низком ($< 0,3\%$) содержании бария содержание серебра находят по номограмме $C(\text{Ag}) = f[\eta(\text{Ag})_{\text{испр.}}; \eta(\text{Sb})]$.

При большом содержании и сурьмы и бария предварительно по градуировочным графикам $C(\text{Ba}) = f\left[\frac{N(\text{Ba})}{N(\text{P})}\right]$ и $C_{\text{Sb}} = f\left[\frac{N(\text{Sb})}{N(\text{P})}\right]$ определяют содержание бария и сурьмы и затем по номограмме $C(\text{Ag}) = f[\eta(\text{Ag})_{\text{испр.}}; C(\text{Ba})]$ находят содержание серебра.

Техника безопасности

При выполнении анализа необходимо руководствоваться основными правилами работы с радиоактивными веществами и дру-

гими источниками ионизирующего излучения², а также инструкцией по эксплуатации блока детектирования БДРК и анализирующей аппаратуры.

Литература

1. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., ВИС, 1975.

2. Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП-72. Атомиздат, М., 1973.

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

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х } № 53-Х }	№ 103-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 № 192-ЯФ

Заказ № 29. Л-85744. Подписано к печати 11/Ш-82г.

Объем 0,6 уч.-изд.л. Тираж 500

Ротапринт ОЭП ВИСс

ИЗДАНО
 Научным советом по
 аналитическим методам
 I.XII.1974 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
 Начальник управления научно-
 исследовательских организаций
 Мингео СССР, член коллегии
 25 декабря 1974 г. Н.П.ЛАВРОВ

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я
 ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
К о л л е с т в е н н ы е а н а л и з ы	I Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля ^{х)} (см. Приложения)	0,33
	II Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,5 \pm 1,50\%$	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 1,50\%$	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
	III Анализ отдельных проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,5 \pm 0,80\%$	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 0,80\%$	
Среднеквадратичное отклонение результатов определения не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений		I	
IV Анализ геологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2	
V Особо точный анализ геологических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5	
VI Анализ рудовых геологических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2	
VII Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-10 проб (интервалов) на один порцион содержания с доверительной вероятностью 68%	
VIII Качественный анализ		Точность определения не контролируется	

х) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВИС, 1975г.