

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



Научный совет по аналитическим  
методам

Рентгено-спектральные методы

Инструкция № 79-РС

ЦИРКОНИЙ

МОСКВА  
1968

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 ВИНСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИНСом, 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

Рентгено-спектральные методы  
Инструкция № 79-РС

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ  
И В ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ РЕНТГЕНО-  
СПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ**

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья  
(ВИМС)

МОСКВА, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 79 - РС рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория - для содержаний от 0,05 до 3,0%  $ZrO_2$ .

/ Протокол № II от 27 июня 1967 г. /

Председатель ИСАМ

В.Г. Сочеванов

Председатель секции рентгено-  
спектральных методов

И.В. Сорокин

Ученый секретарь

Р.С. Фридман

Инструкция № 79-РС рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № II от 27 июня 1967 г. / и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 августа 1968 г.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ И В ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ<sup>х/</sup>

### Сущность метода

Рентгеноспектральный флуоресцентный метод определения циркония основан на его способности при облучении пробы рентгеновскими лучами испускать флуоресцентное характеристическое излучение. При помощи рентгеновского спектрометра излучение разлагает в спектр и измеряют интенсивность линии флуоресцентного спектра циркония, которая в первом приближении пропорциональна его содержанию. Однако интенсивность линии зависит не только от содержания циркония, но и от других факторов, в частности, от общего химического состава анализируемых проб. Для исключения влияния состава проб и других факторов на результаты количественного определения циркония используют ряд приемов, которые в основном сводятся к двум - к способу внутреннего стандарта и к способу внешнего стандарта.

В предлагаемой методике применяют способ внутреннего стандарта<sup>1</sup>. Сущность этого способа анализа заключается в следующем: во все анализируемые и эталонные пробы добавляют одинаковое количество другого элемента / в данном случае молибдена /, не содержащегося в пробе. Интенсивность аналитической линии циркония и интенсивность линии введенного молибдена / внутреннего стандарта / в одинаковой степени зависят от состава анализируемой пробы. Отношение же интенсив-

---

<sup>х/</sup> Внесена в ИСАМ рентгеноспектральн. лаборатор. ВИМСа, 1968г.

ностей линий обоих элементов при данных экспериментальных условиях зависит только от содержания циркония в пробе. Определив интенсивности аналитических линий, соответствующих цирконию и введенному в пробу молибдену, и зная количество молибдена, можно рассчитать содержание циркония по формуле:

$$C_X = K \frac{I_X - I_\Phi}{I_{Mo} - I_\Phi} \cdot C_{Mo} \quad /1/$$

где  $C_X$  - искомое содержание циркония, %.

$C_{Mo}$  - содержание введенного молибдена, % к навеске пробы

$I_X$  - интенсивность аналитической линии циркония

$I_{Mo}$  - интенсивность аналитической линии введенного молибдена.

$I_\Phi$  - интенсивность рассеянного излучения - фона

$K$  - коэффициент, зависящий от условий эксперимента и учитывающий содержание циркония в стандартной пробе. При содержании циркония от 0,005 до 5% величина  $K$  постоянна, при содержании циркония больше 5% - несколько изменяется.

На практике для определения больших содержаний циркония / больше 5% / обычно пользуются калибровочным графиком, построенным по результатам измерений серии эталонных образцов; для определения малых содержаний - графиком, построенным по серии эталонных образцов с меньшим содержанием, или формулой / 2/.

Настоящая методика позволяет определять цирконий в минеральном сырье и в продуктах его переработки при содержании  $ZrO_2$  от 0,005% до десятков процентов.

Методика рекомендуется для определения циркония в материалах, в которых отсутствует молибден или его содержание незначительно.

В присутствии молибдена результаты определения циркония зависят пропорционально содержанию молибдена. Так, например, при содержании в пробе 0,25% молибдена результаты определения циркония снижаются на 10 % отн., а при содержании молибдена 2,5% - в два раза. При анализе таких проб следует подобрать другой элемент в качестве внутреннего стандарта, например, ванадий, иттрий.

В присутствии значительных количеств иттрия, стронция и урана результаты определения циркония завышаются, если при анализе пользуются  $K_{\alpha_1}$ -линиями циркония и молибдена, так как эти элементы поглощают  $K_{\alpha_1}$ -линии молибдена. Установлено, что в присутствии  $n$  % иттрия или стронция в пробе результаты определения циркония увеличиваются на  $2n$  % / отн. /. В присутствии урана завышение результатов определения циркония в 2-2,5 раза меньше, чем в присутствии иттрия или стронция. При использовании аналитических линий  $K_{\beta_1}$  циркония и  $K_{\alpha_1}$  молибдена помехи со стороны иттрия, стронция и урана полностью устраняются, однако чувствительность определения циркония понижается приблизительно в три раза.

Погрешность определения при содержании  $ZrO_2$  от 0,05 до 3% укладывается в принятые нормы допустимых расхождений / см. табл. I /. Для содержаний от 0,005 до 0,05% расхождение между параллельными определениями не превышает 20-30% от средней величины содержания  $ZrO_2$ , для содержаний более 3% расхождение не превышает 5%.

Таблица I.

Допустимые расхождения<sup>2</sup>

Содержание $ZrO_2$ , %	Допустимые расхождения отн. %
1- 3	10 - 5
0,1- 1	20 - 10
0,05-0,1	40 - 20

## Реактивы и материалы.

1. Окись молибдена или другое его соединение, устойчивое при 50- 70° С при атмосферном давлении.
2. Двоокись циркония х.ч. или образцы проб с различным надежно установленным содержанием  $ZrO_2$ .
3. Полистирод порошкообразный.

## Аппаратура.

1. Рентгеновский спектрометр типа ФРС-2 /з-да Буревестник /.
2. Аналитические или торсионные весы с точностью взвешивания 0,2- 0,3% при навесках 100-150 мг.
3. Гидравлический пресс типа "Школьный" мощностью 150 кг /см<sup>2</sup>.
4. Ступка для растирания и перемешивания проб со стандартным веществом.
5. Прессформа для брикетирования проб.
6. Шаровая мельница лабораторная.

## Построение калибровочных графиков.

Для построения калибровочных графиков составляют искусственные смеси двоокси циркония с каким-либо наполнителем/ напр., кварцем /, содержащие 0,5; 1,0; 5,0; 10; 30; 50; 70; 85; 100% двоокси циркония. Например, чтобы получить смесь, содержащую 70%  $ZrO_2$ , помещают в ступку 7,0 г  $ZrO_2$  и 3,0 г  $SiO_2$  в виде порошка, приливают спирт из расчета 1-2 мл на 1 г смеси и растирают в течение 30 - 40 мин., добавляя спирт по мере его улетучивания. Перемешивают до образования однородной густой кашицы. Ступку с содержимым помещают в сушильный шкаф или ставят под инфракрасную лампу; и после высыхания дотирают, чтобы не было комков.

Для приготовления смеси с малым содержанием  $ZrO_2$  напр., 0,5 и 1,0% / разбавляют соответствующим количеством



наполнителя приготовленную описанным способом смесь с большим содержанием  $ZrO_2$ . Приготавливать смеси с малым содержанием непосредственно из чистой двуокиси не рекомендуется, так как такое малое количество ее трудно взвесить точно и равномерно размешать<sup>x/</sup>.

Затем составляют смесь порошкообразного полистирола и молибдена в виде окиси или другого его соединения, содержащую ~ 2,5% молибдена/ в пересчете на элементарный молибден /. Эту смесь используют как для построения градуировочного графика, так и для дальнейших анализов. Поэтому ее необходимо приготовить в достаточном количестве<sup>xx/</sup>.

Из каждой искусственной смеси берут на аналитических весах навеску 500 мг, добавляют 200 мг смеси полистирола с молибденом и тщательно перемешивают в ступке<sup>xxx/</sup>. Полученную смесь брикетируют в форме таблеток диаметром 20 мм в специальной прессформе.

Серию приготовленных таблеток / по 3-5 штук из каждой смеси / закладывают в спектрометр и измеряют интенсивности аналитических линий  $K_{\alpha_1}$  или  $K_{\beta_1}$  циркония и  $K_{\alpha_1}$  молибдена.

В спектрометре РС -2 имеются два канала. Один из них служит монитором, посредством другого измеряют интенсивность излучения от анализируемых проб. При таком использовании каналов спектрометр применим для работы главным образом по способу внешнего стандарта.

x/. Искусственные смеси можно заменить пробами с надежно установленным содержанием  $ZrO_2$ .

xx/ Для приготовления, напр., 300 г смеси тщательно перемешивают в шаровой мельнице II, 25 г трехокси молибдена /  $MoO_3$  / и 281,25 г полистирола или 13,3 г молибденовкислого аммония  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$  и 286,7 г полистирола.

xxx/ Для перемешивания рекомендуется использовать также различного рода мешалки, напр., электровибрационные.

Чтобы использовать спектрометр как двухканальный / что особенно удобно при анализе по способу внутреннего стандарта / необходимо, во-первых, отодвинуть рентгеновскую трубку вместе с держателем образцов на 4,5 см от кристаллов - анализаторов; во - вторых, гнездо для образцов в держателе проб расположить посредине окна рентгеновской трубки. После такого перемещения узлов спектрометра в оба его канала будет поступать излучение от одной и той же таблетки.

Один из каналов настраивают на  $K_{\alpha_1}$ -линию или  $K_{\beta_1}$  - линию циркония, другой - на  $K_{\alpha_1}$ -линию молибдена.

По полученным данным можно построить калибровочный график, отложив по оси ординат отношения интенсивностей  $K_{\alpha_1}$  или  $K_{\beta_1}$  - линий циркония и  $K_{\alpha_1}$  - линии молибдена, по оси абсцисс - содержания  $ZrO_2$  в искусственных смесях. Но, ввиду трудности точной настройки щелей каналов на максимум интенсивностей аналитических линий / из-за люфта кинематической части прибора /, построенные таким образом графики могут смещаться. Во избежание такой ошибки при построении калибровочных графиков поступают следующим образом: по оси ординат откладывают не просто отношения интенсивности  $K_{\alpha_1}$  или  $K_{\beta_1}$  - линии циркония к интенсивности  $K_{\alpha_1}$  - линии молибдена, а эти отношения делят на отношения интенсивности  $K_{\alpha_1}$  или  $K_{\beta_1}$  - линии циркония к интенсивности  $K_{\alpha_1}$  - линии молибдена для образца, принятого за стандарт. Таким образом, по оси ординат откладывают величины отношений

$$\left( \frac{J_{K_{\alpha_1} Zr}}{J_{K_{\alpha_1} Mo}} \right) : \left( \frac{J_{K_{\alpha_1} Zr}}{J_{K_{\alpha_1} Mo}} \right)_{ст} \quad \text{или} \quad \left( \frac{J_{K_{\beta_1} Zr}}{J_{K_{\alpha_1} Mo}} \right) : \left( \frac{J_{K_{\beta_1} Zr}}{J_{K_{\alpha_1} Mo}} \right)_{ст}$$

В качестве стандарта, характеризующего работу установки, используют искусственную или естественную пробу, содержащую ~ 5%  $ZrO_2$ .

Таблетки из стандартной пробы должны быть особенно тщательно приготовлены, так как ими пользуются в дальнейшем при выполнении анализов.

При содержаниях  $ZrO_2$  3% и меньше следует измерить

интенсивность излучения фона для циркония  $X_1$ , вычестъ ее из величины интенсивности линии циркония и построить другой график, аналогичный первому / при этом для линий молибдена интенсивность излучения фона не вычитают/ .

При содержании  $ZrO_2$  больше 3% измерять интенсивность рассеянного излучения фона не надо, так как интенсивность фона незначима по сравнению с интенсивностью аналитических линий.

Этими калибровочными графиками и пользуются в дальнейшем для определения двуокиси циркония в пробах.

#### Ход анализа.

Все поступающие на анализ пробы делят на две группы по предполагаемому содержанию циркония. К первой группе относят пробы, в которых предполагается более 3% двуокиси циркония, ко второй — с меньшим содержанием.

К навеске 500 мг пробы, истертой не менее чем до 200 меш, добавляют 200 мг смеси полистирола с молибденом, тщательно перемешивают и брикетируют прессованием  $XX$ /

Для установления теплового режима установку включают приблизительно за 30 мин. до начала измерений. Затем устанавливают режим ее работы, для чего измеряют интенсивности  $K_{\alpha_1}$  или  $K_{\beta_1}$ - линий циркония и  $K_{\alpha_1}$ -линии молибдена стандарт-

$X$ / Интенсивность фона измеряют на длине волны 770 или 795 ХЕ, пользуясь шкалой прибора.

$XX$ / Если количество поступившей на анализ пробы недостаточно, а предполагаемое содержание превышает 3%, то можно взять навеску, например, 100 мг и добавить к ней 400 мг стандартной смеси. В этом случае найденное содержание циркония следует увеличить в 10 раз.

ной таблетки. Если измеренные интенсивности окажутся приблизительно такой же величины /  $\pm 10-15\%$  / , какая была при построении графиков, то в спектрометр закладывают пробы / таблетки / и измеряют интенсивности аналитических линий  $K_{\alpha_1}$  или  $K_{\beta_1}$  циркония и  $K_{\alpha_1}$  молибдена. Через каждые 5-10 проб закладывают в спектрометр стандартную таблетку и снова измеряют интенсивность линий. Постоянство интенсивностей линий стандартной таблетки указывает на исправность работы установки.

Для проб первой группы / более 3% двуокиси циркония / интенсивность фона не измеряют, так как она мала по сравнению с интенсивностью линий циркония.

По полученным данным находят отношение интенсивности  $K_{\alpha_1}$  или  $K_{\beta_1}$  -линии циркония к интенсивности  $K_{\alpha_1}$  - линии молибдена для измеренных проб и делят это отношение на отношение интенсивностей, полученное при измерении стандартной пробы / таблетки / , причем для стандартной пробы  $\bar{C}$  : ут среднее значение отношений интенсивностей, полученных в начале / перед измерением проб / и в конце работы / после измерения серии проб /. По этим данным, пользуясь соответствующим графиком, определяют содержание двуокиси циркония в пробе.

При определении циркония в пробах второй группы / меньше 3%  $ZrO_2$  / предварительно измеряют интенсивность фона и вычитают эту величину из величины интенсивности  $K_{\alpha_1}$  или  $K_{\beta_1}$  -линии циркония / для  $K_{\alpha_1}$  - линии молибдена и в этом случае фон не измеряют и не вычитают /.

Содержание двуокиси циркония в пробах второй группы рассчитывают либо по предварительно построенному графику, либо по формуле:

$$\% ZrO_2 = K \frac{J_{K_{\alpha_1}, Zr} - J_{\phi}}{J_{K_{\alpha_1}, Mo}} \quad / 2 /$$

где  $J_{K_{\alpha_1}, Zr}$  - суммарная интенсивность  $K_{\alpha_1}$  -линии циркония и фона

$J_{K_{\alpha_1}, Zr}$  - то же для молибдена

$J_{\phi}$  - интенсивность фона для линии циркония

$K$  - коэффициент пропорциональности, рассчитанный как средняя величина из результатов 2-3 измерений нескольких таблеток, приготовленных из

смеси, принятой за стандарт.

$$K = \left( \frac{J_{K_{21} Mo}}{J_{K_{21} Z_2} - J_{\phi}} \right) \cdot C_{ст} \quad /B/$$

$C_{ст}$  - содержание двуокиси циркония в стандартной пробе, %  
Если измеряют  $K_{\alpha}$ -линии циркония, то формула примет вид:

$$K = \left( \frac{J_{K_{21} Mo}}{J_{K_{\beta}, Z_2} - J_{\phi}} \right) \cdot C_{ст}$$

### Литература

1. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. Госиздат физ.-мат. литературы. Москва, 1959.

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.

---

Сдано в печ. 18/УП-68г. Подп. к печ. 28/Х-68г.  
Л52266 Заказ № 80 Тираж 400

---

Опытно-экспериментальное предприятие ВИМСа

**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	