

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



Научный совет по аналитическим
методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 166-ЯФ

МОЛИБДЕН

Москва
1979

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 ВНИМСе

Ядерно-физические методы
Инструкция № 166-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ПОРОШКОВЫХ
ПРОБАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВНИМС)

Москва, 1979

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. инструкция №166-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория .

/Протокол № 31 от 1.11.78г./

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции
ядерно-физических методов

А.Л.Якубович

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 166-ИФ рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.1.76 г. Научным советом по аналитическим методам /протокол № 31 от 1.11.78 г./ и утверждена ВИАСом с введением в действие с 1 октября 1979 г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ПОРОШКОВЫХ ПРОБАХ^{X/}

Сущность метода

Молибден определяют флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом по интенсивности его характеристического излучения, возбуждаемого в пробе излучением оловянной мишени.

По методике, разработанной В.Я.Копытовым, В.А.Руфом, А.Н.Бугаевым и Л.И.Фазлуллиной, излучение оловянной мишени вызывается воздействием на нее гамма-квантов радиоактивного источника тулий-170.

Молибден определяют по $K_{L_{1,2}}$ -линиям, для выделения которых применяют дифференциальные фильтры из иттрия / Y_2O_3 / и циркония / ZrO_2 /.

Определению молибдена мешают цирконий и уран, линии которых попадают в область пропускания дифференциальных фильтров: циркония $K_{\beta_{1,2}}$ - и урана L_{β_1} - линии. В присутствии этих элементов результаты определения молибдена завышаются: 1% циркония эквивалентен 0,12% молибдена, 1% урана - 0,33% молибдена.

Определению молибдена мешает также ниобий³ при его содержании > 3%.

Молибден определяют относительным методом, сравнивая интенсивность аналитических линий молибдена, содержащегося в исследуемой пробе и в образце сравнения. При этом интенсив-

^{X/} Внесена в НСАМ ядерно-физической партии Киргизской геофизической экспедиции УГ Киргизской ССР.

ность аналитической линии зависит не только от содержания молибдена, но и от состава матрицы / наполнителя/ пробы. Матричный эффект устраняют, используя некогерентное рассеяние К-линий оловянной мишени, которое выделяют с помощью дифференциальных фильтров из ниобия / Nb_2O_5 / и палладия / $PdCl_2$ /²

Молибден определяют в насыщенном слое, толщина которого / d / для наполнителя / SiO_2 / с наименьшим приведенным массовым коэффициентом поглощения / $\bar{\mu} = 7,56 \text{ см}^2/\text{г}$ / составляет $\geq 3 \text{ мм} / \sim 0,5 \text{ г}/\text{см}^2$ /.

Методика рекомендуется для рядовых определений молибдена при содержании его от 0,01 до 2% в материалах с неизвестным или изменчивым элементным составом, в которых указанные выше мешающие элементы присутствуют в количествах, не вызывающих существенных погрешностей.

В табл. I даны допустимые расхождения $^4/D_{\text{доп}}$ между основными и повторными определениями молибдена, расхождения, полученные авторами инструкции / $D_{\text{эксп}}$ / и запас точности $/D_{\text{доп}}/D_{\text{эксп}}$ /.

Таблица I

Допустимые⁴ и фактические расхождения между основными и повторными определениями молибдена

Содержание молибдена %	Допустимые расхождения % отн. / $D_{\text{доп}}$ /	Фактические расхождения % отн. / $D_{\text{эксп}}$ /	Запас точности $/D_{\text{доп}}/D_{\text{эксп}}$
1,00-1,99	8	8	1
0,5-0,99	14	12,3	1,1
0,2-0,499	22	12,0	1,8
0,1-0,199	32	21,8	1,7
0,05-0,099	42	26	1,6
0,02-0,049	54	44	1,2
0,01-0,019	67	61	1,1

Реактивы и материалы

1. Двуокись циркония, х.ч.
2. Окись иттрия, х.ч.
3. Окись ниобия, х.ч.
4. Палладий хлористый, х.ч.

5. Парафин для лабораторных целей, очищенный.
6. "Нулевая" проба - проба, не содержащая молибдена, иттрия, циркония, ниобия, урана, тория и близкая по усредненному составу к исследуемым пробам.
7. Образец сравнения с надежно установленным содержанием молибдена порядка 0,1-0,2%. Образец сравнения готовят на основе "нулевой" пробы, добавляя в нее соединение молибдена до требуемой концентрации.
8. Дифференциальные фильтры. Приготавливают из окиси иттрия, двуокиси циркония, окиси ниобия и хлористого палладия, способом, рекомендованным в инструкции к прибору "Квант-С"¹. Поверхностная плотность иттрия в фильтре - 0,033 г/см², циркония - 0,03 г/см², ниобия - 0,075 г/см², палладия - 0,07 г/см².

Аппаратура и оборудование

А. Выпускаемое промышленностью

1. Рентгенорадиометрический анализатор "Квант-С" со штативом прибора "Минерал-3".
2. Радиоактивный источник тулий-170 активностью 0,5-0,1 г. экв. Ra.
3. Пресс гидравлический на 200 кг/см², выпускаемый заводом "Физприбор № 2".
4. Весы аналитические.
5. Ступки фарфоровые с пестиками.
6. Оправы /2 шт/ и кюветы /5 шт/ из органического стекла / из комплекта прибора "Минерал-3"/.

Б. Специально изготавливаемое

1. Свинцовый коллиматор с параболической оловянной мишенью / рис. 1/ - 1 шт.
 2. Кассета для размещения фильтров / рис. 2/ - 1 шт.
- Мишень и коллиматор специального изготовления помещают в штатив прибора "Минерал-3" вместо серийно изготавливаемых узлов. Конструктивные изменения в штативе прибора "Минерал-3" показаны на рис. 3.

Ход анализа

1. Подготовка проб

Пробу, истертую до 200 меш, насыпают в кювету из органического стекла с некоторым избытком. Стеклойной пластинкой

уплотняют пробу и разглаживают поверхность. Количество порошка и степень его уплотнения должны быть постоянными. Для наполнения киветы требуется 4-5 г материала.

2. Подготовка прибора

Анализатор "Квант-С" проверяют и настраивают по прилагаемой к нему инструкции⁶. Для получения максимальной чувствительности следует установить такую ширину окна дискриминатора и такой коэффициент усиления, чтобы отношение корня квадратного из величины фона к полезному сигналу было наименьшим.

Остируют, как указано в инструкции к прибору¹, дифференциальные фильтры из иттрия и циркония по ниобиевому и палладиевому излучателям, а дифференциальные фильтры из ниобия и палладия - по молибденовому и оловянно-му излучателям. Излучатели готовят из смеси нулевой пробы с соответствующими реактивами с таким расчетом, чтобы содержание элемента-излучателя составило 0,5-1%

3. Определение содержания молибдена

1. В одно из гнезд прободержателя устанавливают оправу для закрепления проб.

2. Кивету с пробой закрепляют в оправе прободержателя.

3. Прободержатель вводят в штатив прибора и устанавливают так, чтобы проба попала под поток возбуждающего излучения.

4. Дискриминатор настраивают на максимум интенсивности характеристического излучения молибдена и измеряют скорости счета с иттриевым / N_{Y} / и циркониевым / N_{Zr} / фильтрами, делая по два измерения с каждым фильтром. Экспозиция одного измерения - 60 сек.

5. Дискриминатор настраивают на максимум интенсивности рассеянного излучения / 23,8 кэв / и измеряют скорости счета с ниобиевым / N_{Nb} / и палладиевым / N_{Pd} / фильтрами, делая по два измерения с каждым фильтром. Экспозиция одного измерения - 30 сек.

6. Анализ каждой серии проб начинают и заканчивают измерением образца сравнения, "нулевой" пробы и пустой оправы

ны. При стабильно работающей аппаратуре эти измерения повторяют 2-3 раза в день^{XV}.

4. Вычисление результатов анализа

Содержание молибдена в исследуемой пробе / $C_{пр}, \%$ / рассчитывают по формуле

$$C_{пр} = \frac{K \cdot \int_{пр}^{НК}}{\int_{пр}^{НК}} \quad (I)$$

где K - коэффициент пропорциональности, определяемый по результатам измерений образца сравнения:

$$K = \frac{C_{об} \cdot \int_{об}^{НК}}{\int_{об}^{НК}}, \quad (II)$$

$C_{об}$ - содержание молибдена в образце сравнения, %:

$\int_{пр}, \int_{об}$ - величины, пропорциональные интенсивности характеристического излучения для исследуемой пробы и для образца сравнения;

$\int_{пр}^{НК}, \int_{об}^{НК}$ - величины, пропорциональные интенсивности некогерентного рассеяния для исследуемой пробы и для образца сравнения.

Величины $\int_{пр}, \int_{пр}^{НК}, \int_{об}, \int_{об}^{НК}$ определяют следующим образом:

1. По результатам измерений пустой оправы с ниобиевым и палладиевым фильтрами в канале некогерентного рассеяния определяют $\Delta_0^{НК}$:

$$\Delta_0^{НК} = /N_{Pd} - N_{Nb} /_{ср.}$$

2. По результатам измерений "нулевой" пробы с иттриевым и циркониевым фильтрами в канале аналитической линии молибдена определяют Δ_0 :

$$\Delta_0 = /N_{Zr} - N_{Y} /_{ср.}$$

3. По результатам измерений образца сравнения и исследуемых проб с ниобиевым и палладиевым фильтрами в канале некогерентного рассеяния определяют $\Delta_{об}^{НК}$ и $\Delta_{пр}^{НК}$:

$$\Delta_{об}^{НК} = /N_{Pd} - N_{Nb} /_{ср.}$$

X/"Нулеву" пробу измеряют только в канале характеристического излучения молибдена с иттриевым и циркониевым фильтрами, а пустую оправу - только в канале рассеянного излучения с ниобиевым и палладиевым фильтрами.

$$\Delta_{\text{пр}}^{\text{НК}} = \sqrt{N_{\text{Pd}} - N_{\text{Nb}}}/\text{ср.}$$

4. По результатам измерений образца сравнения и исследуемых проб с иттриевым и циркониевым фильтрами в канале аналитической линии молибдена определяют $\Delta_{\text{об}}^{\text{НК}}$ и $\Delta_{\text{пр}}^{\text{НК}}$:

$$\Delta_{\text{об}}^{\text{НК}} = \sqrt{N_{\text{Zr}} - N_{\text{Y}}}/\text{ср.}$$

$$\Delta_{\text{пр}}^{\text{НК}} = \sqrt{N_{\text{Zr}} - N_{\text{Y}}}/\text{ср.}$$

5. Рассчитывают:

$$\sigma_{\text{пр}} = \Delta_{\text{пр}}^{\text{НК}} - \Delta_{\text{о}}^{\text{НК}}; \quad \sigma_{\text{пр}}^{\text{НК}} = \Delta_{\text{пр}}^{\text{НК}} - \Delta_{\text{о}}^{\text{НК}};$$

$$\sigma_{\text{об}} = \Delta_{\text{об}}^{\text{НК}} - \Delta_{\text{о}}^{\text{НК}}; \quad \sigma_{\text{об}}^{\text{НК}} = \Delta_{\text{об}}^{\text{НК}} - \Delta_{\text{о}}^{\text{НК}}$$

6. Вычислив величины $\sigma_{\text{пр}}$; $\sigma_{\text{пр}}^{\text{НК}}$; $\sigma_{\text{об}}$; $\sigma_{\text{об}}^{\text{НК}}$ и зная $C_{\text{об}}$, рассчитывают по формуле II коэффициент K, а затем по формуле I определяют содержание молибдена в исследуемой пробе.

Форма записи результатов измерений и пример расчета всех величин даны в табл. 2.

Техника безопасности

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

Таблица 2

Форма записи результатов измерений и пример расчета содержания молибдена в пробах

Номера проб	Измерения скоростей счета в канале аналитической линии, тмс.имп./60 сек					Измерение скоростей счета в канале некогерентного рассеяния, тмс.имп./30 сек					$C_{пр} = K \frac{G_{об}^{НК}}{G_{пр}^{НК}}$
	N_{Z1}	N_{Y}	N_{Z2}	N_{Y}	$\Delta = (N_{Z2} - N_{Y})_{ср} = \Delta - \Delta_0$	$N_{Р1}$	$N_{Р2}$	$N_{Р3}$	$N_{Р4}$	$\Delta_{НК} = (N_{Р1} - N_{Р2})_{ср} = \Delta_{НК} - \Delta_{0}$	
Пустая ограда						12,63 12,61	6,66 6,50	5,97 6,11	6,04		
"Нулевая" проба	83,20 83,29	81,67 82,26	1,53 1,03		1,28						
Образец сравнения $C=0,16\%$	110,44 110,18	88,64 88,29	21,80 21,89	21,84	20,56	44,41 44,39	19,30 19,86	25,11 24,53	24,82	18,78	
1 № 32623	100,69 100,30	92,47 91,96	8,22 8,34	8,28	7,00	47,70 47,79	19,94 19,87	27,76 27,92	27,84	21,80	0,321 0,047
2. № 32625	101,26 100,58	98,24 97,92	3,02 2,66	2,84	1,56	51,04 51,19	20,65 20,60	30,39 30,59	30,49	24,45	0,064 0,0093

$K = C_{об} \frac{G_{об}^{НК}}{G_{об}} = 0,16 \cdot \frac{18,78}{20,56} = 0,146$

Проба № 32623: $C_{пр} = 0,146 \cdot 0,321 = 0,047$
 Проба № 32625: $C_{пр} = 0,146 \cdot 0,064 = 0,0093$

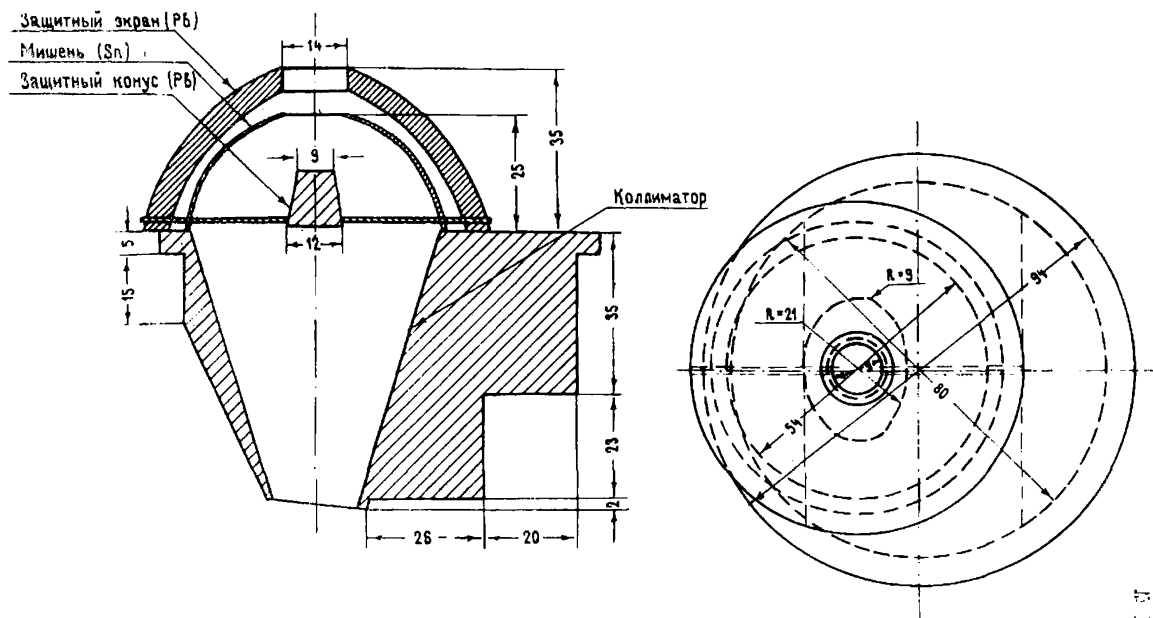


Рис. 1. Мишень с выходным коллиматором.

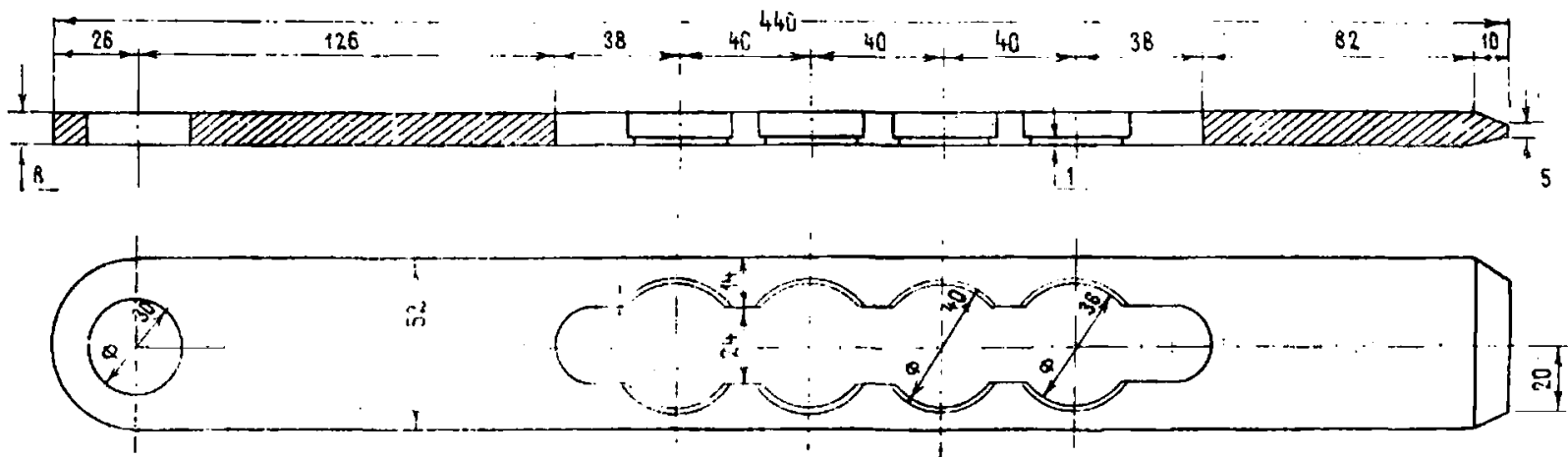


Рис. 2. Кассета для размещения фильтров.

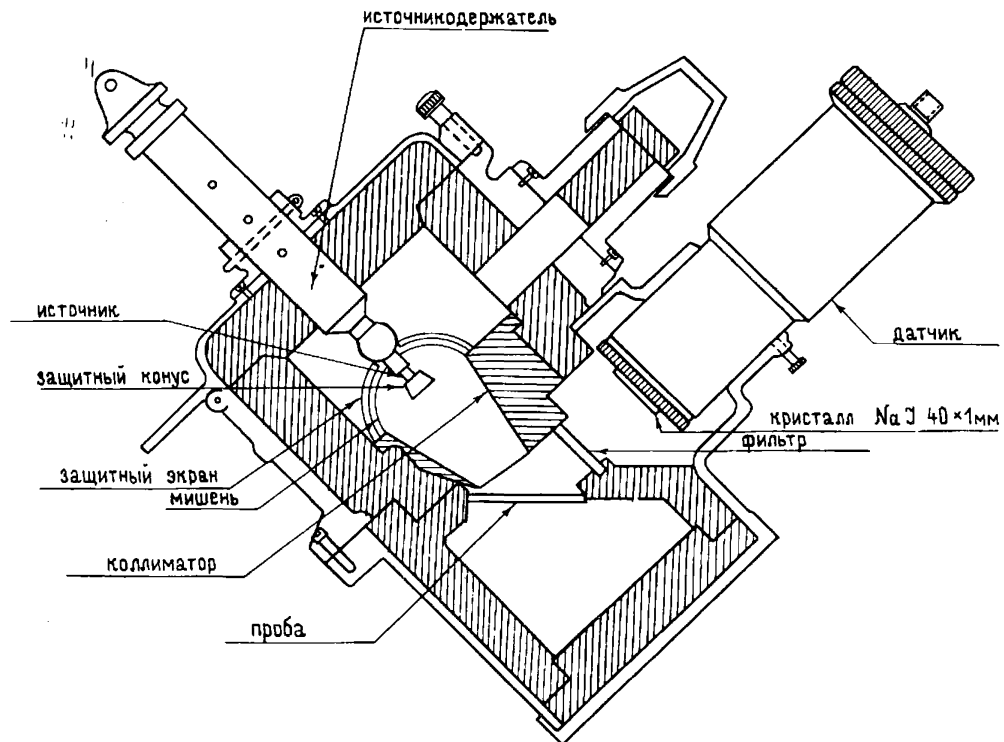


Рис. 3. Конструктивные изменения в штативе прибора "Минерал-3".

Литература

1. Инструкция к прибору "Квант-С".
2. Ленин С.С., Сериков И.В., В сб. "Аппаратура и методы рентгеновского анализа". Д. СКБ, РА, 1969, № 4, стр. 161.
3. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., Наука, 1969.
4. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, М., ВНИС, 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.

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	№ 130-С
№ 95-ЯФ	№ 158-ЯФ
№ 69-Х	№ 163-Х

Заказ № 144. Л-79518. 15/ХІ-79г. Объем I, I уч.-изд.л.

Тираж 450

Ротапринт ОЭИ ВНИСа

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

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

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 К Ц И О Н Н Ы Й А Н А Л И З ↓	I Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля ^{х)} (см. Приложение)	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±1,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±1,50%	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
III Анализ рядовых проб	Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%		
	Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%		
IV Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I	
V Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2	
	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5	
VI Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2	
VII Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-10 цифр (интервалов) на один порядок содержания с доверительной вероятностью 68%	
VIII Качественный анализ		Точность определения не нормируется	

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