

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



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 НГАМ "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 № 166-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ПОРОШКОВЫХ  
ПРОБАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья  
(ВИМС)  
Москва, 1979

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

/Протокол № 31 от 1.ИI.78г./

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции  
ядерно-физических методов

А.Л.Якубович

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 166-ЯФ рассмотрена  
в соответствии с приказом Мингэо  
СССР № 496 от 29.Х.76 г. Научным  
советом по аналитическим методам  
/протокол № 31 от 1.П.78 г./ и  
утверждена ВИМСом с введением в  
действие с 1 октября 1979 г.

## ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ПОРОШКОВЫХ ПРОБАХ<sup>х/</sup>

### Сущность метода

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

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

Молибден определяют по  $K_{\alpha_{1,2}}$ -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  $L_{\beta_1}$  - линии. В присутствии этих элементов результаты определения молибдена завышаются: 1% циркония эквивалентен 0,12% молибдена, 1% урана - 0,33% молибдена.

Определению молибдена мешает также ниобий<sup>3</sup> при его содержании  $> 3\%$ .

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

х/ Внесена в НСАМ ядерно-физической партией 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 /  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  / и палладия /  $\text{PdCl}_2$  /.

Молибден определяют в насыщенном слое, толщина которого /  $d$  / для наполнителя /  $\text{SiO}_2$  / 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 расходления  $4/\Delta_{\text{доп}}/$  между основными и повторными определениями молибдена, расходления, полученные авторами инструкции /  $\Delta_{\text{эксп}}/$  и запас точности  $/\Delta_{\text{доп}}/\Delta_{\text{эксп}}/$ .

Таблица I

Допустимые<sup>4</sup> и фактические расходления между основными и повторными определениями молибдена

Содержание молибдена %	Допустимые расходления % отн./ $\Delta_{\text{доп}}/$	Фактические расходления % отн. / $\Delta_{\text{эксп}}/$	Запас точности $/\Delta_{\text{доп}}/\Delta_{\text{эксп}}/$
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. Двухокись 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". Поверхностная плотность иттрия в фильтре - 0,033 г/см<sup>2</sup>, циркония - 0,03 г/см<sup>2</sup>, ниобия - 0,075 г/см<sup>2</sup>, палладия - 0,07 г/см<sup>2</sup>.

#### Аппаратура и оборудование

##### А. Выпускаемое промышленностью

1. Рентгенорадиометрический анализатор "Квант-С" со штативом прибора "Минерал-3".

2. Радиоактивный источник туллий-170 активностью 0,5-0,1 г.экв. Ra.

3. Пресс гидравлический на 200 кг/см<sup>2</sup>, 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 изготавляемое

1. Свинцовый коллиматор с параболической оловянной мишенью / рис. I/ - I шт.

2. Кассета для размещения фильтров / рис. 2/ - I шт.

Мишень и коллиматор специального изготовления помещают в штатив прибора "Минерал-3" вместо серийно изготавляемых узлов. Конструктивные изменения в штативе прибора "Минерал-3" показаны на рис. 3.

#### Ход анализа

##### I. Подготовка проб

Пробу, истертую до 200 меш, насыпают в кювету из органического стекла с некоторым избытком. Стеклянной 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 инструкции<sup>6</sup>. 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.

Постируют, как указано в инструкции к прибору<sup>1</sup>, дифференциальные фильтры из иттрия и циркония по ниобиевому и палладиевому излучателям, а дифференциальные фильтры из ниобия и палладия - по молибденовому и оловянному излучателям. Излучатели готовят из смеси нулевой<sup>1</sup> 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 /  $N_{\text{Y}}$  / и циркониевым /  $N_{\text{Z}_2}$  / 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 /  $N_{\text{Nb}}$  / и палладиевым /  $N_{\text{Pd}}$  / 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

вы. При стабильно работающей аппаратуре эти измерения повторяют 2-3 раза в день.

#### 4. Вычисление результатов анализа

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

$$C_{пр} = \frac{K \cdot \frac{S_{пр}}{S_{об}}}{S_{пр}} \quad (I)$$

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

$$K = \frac{S_{об} \cdot \frac{S_{пр}}{S_{об}}}{S_{об}}, \quad (II)$$

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

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

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

Величины  $S_{пр}, S_{пр}^{HK}, S_{об}, S_{об}^{HK}$  определяют следующим образом:

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

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

2. По результатам измерений "нулевой" пробы с иттриевым и циркониевым фильтрами в канале аналитической линии молибдена определяют  $\Delta_{об}$ :

$$\Delta_{об} = /N_{Zr} - N_{Ti}/_{ср.}$$

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

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

<sup>x/</sup> "Нулевую" 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.

$$\Delta_{\text{пр}}^{\text{НК}} = N_{\text{Рd}} - N_{\text{Nb}} \text{ср.}$$

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

$$\Delta_{\text{об}} = N_{\text{Zr}} - N_{\text{Y}} \text{ср.}$$

$$\Delta_{\text{пр}} = N_{\text{Zr}} - N_{\text{Y}} \text{ср.}$$

5. Рассчитывают:

$$\mathcal{C}_{\text{пр}} = \Delta_{\text{пр}} - \Delta_{\text{об}}$$

$$\mathcal{C}_{\text{пр}}^{\text{НК}} = \Delta_{\text{пр}}^{\text{НК}} - \Delta_{\text{об}}^{\text{НК}}$$

$$\mathcal{C}_{\text{об}} = \Delta_{\text{об}} - \Delta_{\text{о}}$$

$$\mathcal{C}_{\text{об}}^{\text{НК}} = \Delta_{\text{об}}^{\text{НК}} - \Delta_{\text{о}}^{\text{НК}}$$

6. Вычислив величины  $\mathcal{C}_{\text{пр}}$ ;  $\mathcal{C}_{\text{пр}}^{\text{НК}}$ ;  $\mathcal{C}_{\text{об}}$ ;  $\mathcal{C}_{\text{об}}^{\text{НК}}$  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<sup>5,6</sup>.

### Таблиця 2

Форма записи результатов измерений в пример расчета содержания  
жидкости в пробах

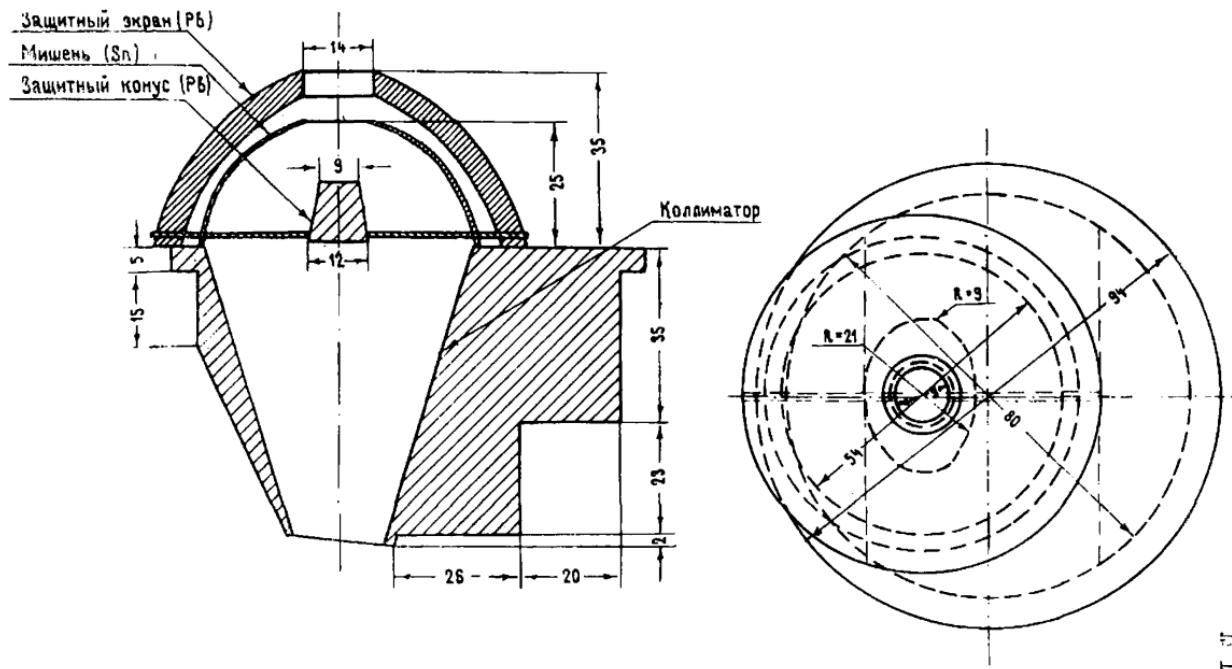


Рис. I. Мишень с выходным коллиматором.

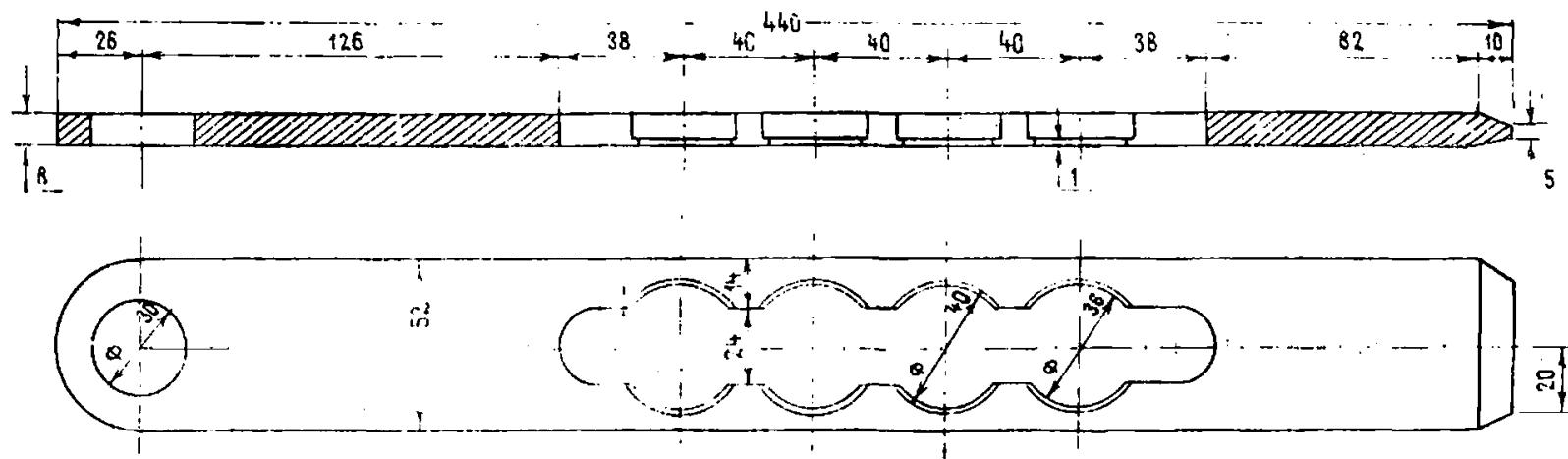


Рис. 2. Кассета для размещения фильтров.

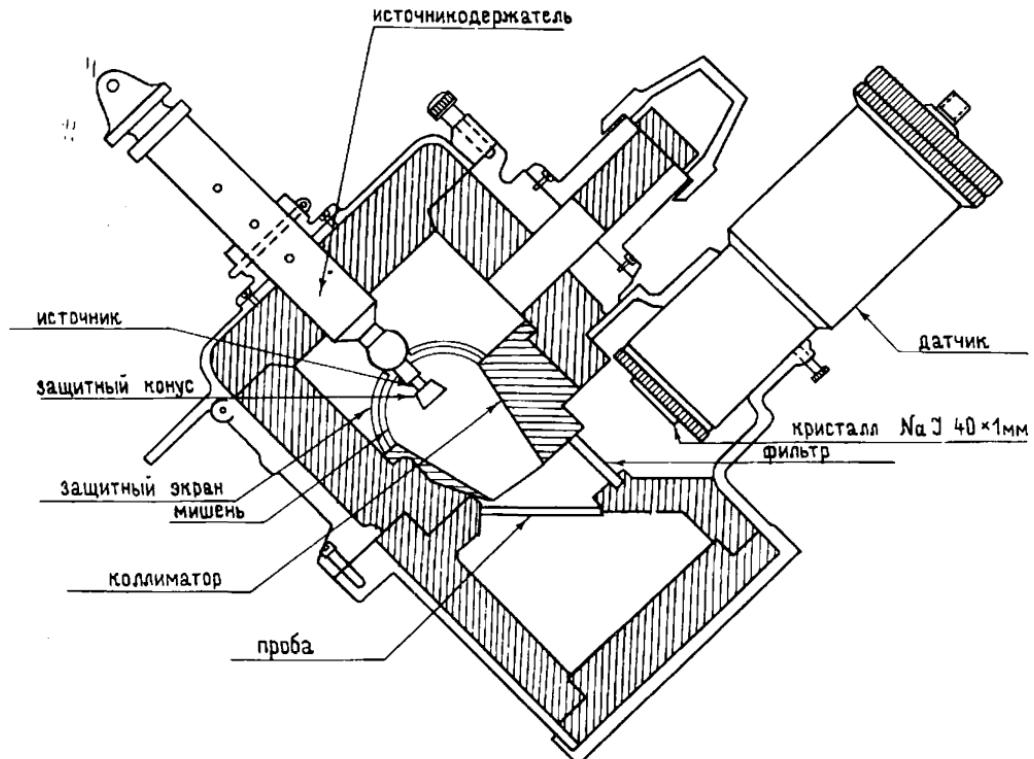


Рис. 3. Конструктивные изменения в штативе прибора "Минерал-3".

## Литература

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

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	№ 135-ЯФ
№ 69-Х	№ 133-Х

Заказ № 144. Л-79518. 15/ХI-79г. Объем I, I уч.-изд.л.  
Тираж 450

Ротапринт ОЭП ВИМСа

ВНЕСЕНО  
Научным советом по  
аналитическим методам  
1. III. 1974г.

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

КЛАССИФИКАЦИЯ  
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Кате- гория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадра- тическому откло- нению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутримаркеторского контроля" (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 $99,5 \pm 1,50\%$	
		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
		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 $99,9 \pm 0,80\%$	
III	Анализ рядо- вых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IV	Анализ техно- логических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определений могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
V	Особо точный анализ геохи- мических проб	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	Полуколиче- ственных анализ	Воспроизводи- мость определе- ния 4-10 цикр (интервалов) на один норми- рованный с доверительной вероятностью 68%	
VIII	Качествен- ный анализ	Точность опре- деления не нормируется	

Х) См. Методические указания "Методы маркетингового контроля качества аналитических работ", М.ВИМО, 1975г.