

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 ВНИМС

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 I.П.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 ВИСом 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 / $\mu = 7,56 \text{ см}^2/\text{г}$ / составляет $\geq 3 \text{ мм} / \sim 0,5 \text{ г/см}^2$ /.

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 рас- хождения % отн. / $D_{\text{доп}}$ /	Фактические расхождения % отн. / $D_{\text{эксп}}$ /	Запас точ- ности / $D_{\text{доп}}/D_{\text{эксп}}$ /
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. Диоксид циркония, х.ч.
2. Оксид иттрия, х.ч.
3. Оксид 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. Pa.

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 оловянному 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 $\Delta_o^{нк}$:

$$\Delta_o^{нк} = /N_{Pd} - N_{Nb} /_{ср.}$$

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

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

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/ "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.

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

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:

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

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

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

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

6. Вычислив величины $\mathcal{C}_{\text{пр}}^{\text{НК}}$, $\mathcal{C}_{\text{пр}}^{\text{НК}}$, $\mathcal{C}_{\text{об}}^{\text{НК}}$, $\mathcal{C}_{\text{об}}^{\text{НК}}$ 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^{5,6}.

Таблица 2

Формы записи результатов измерений и пример расчета содержания молибдена в пробах

Номера проб	Измерения скоростей счета в канале аналитической линии, тис.имп./60 сек					Измерения скоростей счета в канале некогерентного рассеяния, тис.имп./30 сек					$C_{пр} = K \frac{g_{пр}}{g_{нк}}$
	N_{Z1}	N_Y	$N_{Z2} - N_Y$	$\Delta = (N_{Z2} - N_Y)_{ср}$	Δ_0	N_{R1}	N_{R2}	$N_{R3} - N_{R2}$	$\Delta_{нк} = (N_{R1} - N_{R2})_{ср}$	Δ_0	
Пустая оправа						12,63	6,66	5,97	6,04		
						12,61	6,50	6,11			
"Нулевая" проба	83,20	81,67	1,53								
	83,29	82,26	1,03	1,28							
Образец сравнения $C=0,16\%$	110,44	88,64	21,80			44,41	19,30	25,11			
	110,18	88,29	21,89	21,84	20,56	44,39	19,86	24,53	24,82	18,78	
1 № 32623	100,69	92,47	8,22			47,70	19,94	27,76			
	100,30	91,96	8,34	8,28	7,00	47,79	19,87	27,92	27,84	21,80	0,321
2. № 32625	101,26	98,24	3,02			51,04	20,65	30,39			
	100,58	97,92	2,66	2,84	1,56	51,19	20,60	30,59	30,49	24,45	0,064
$K = C_{об} \frac{g_{об}^{нк}}{g_{об}} = 0,16 \cdot \frac{18,78}{20,56} = 0,146$											

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

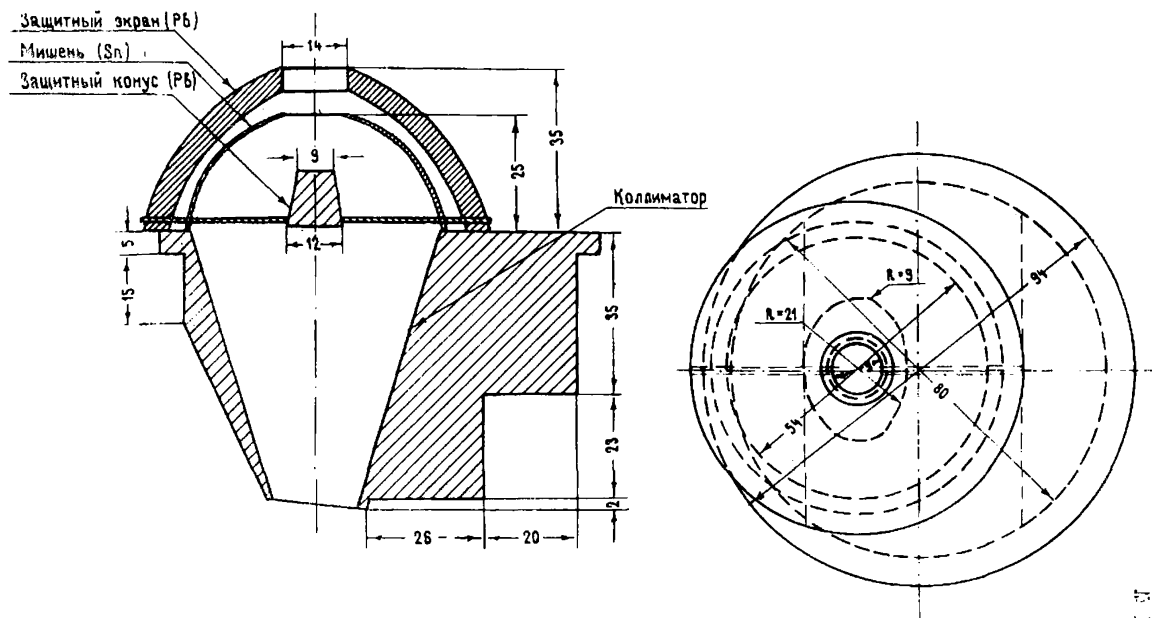


Рис. I. Мишень с выходным коллиматором.

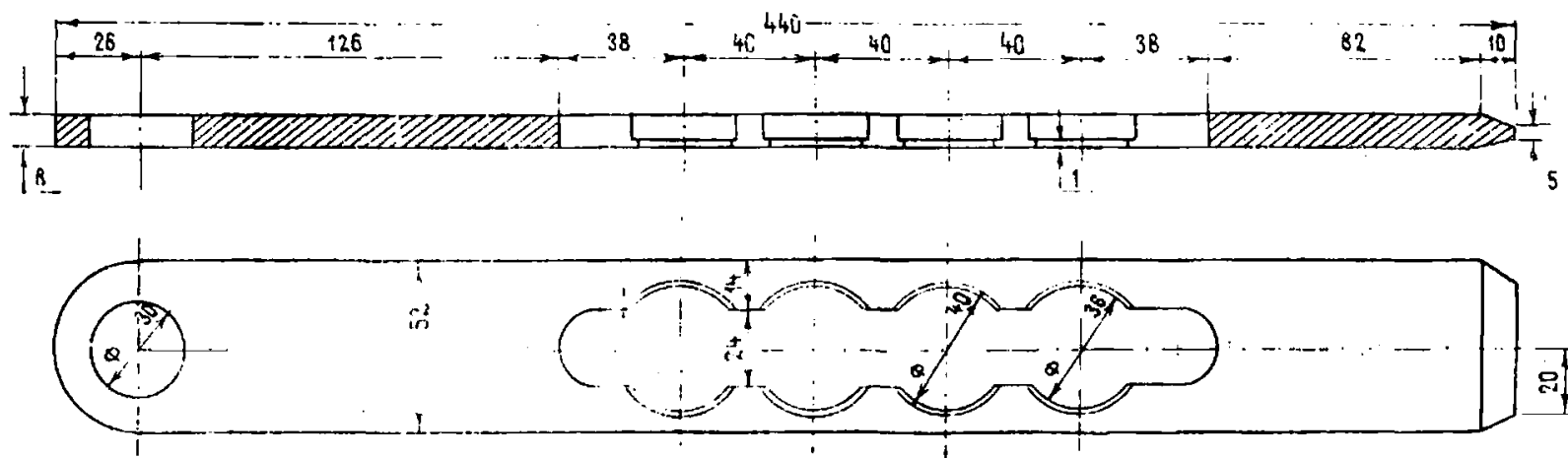


Рис. 2. Кассета для размещения фильтров.

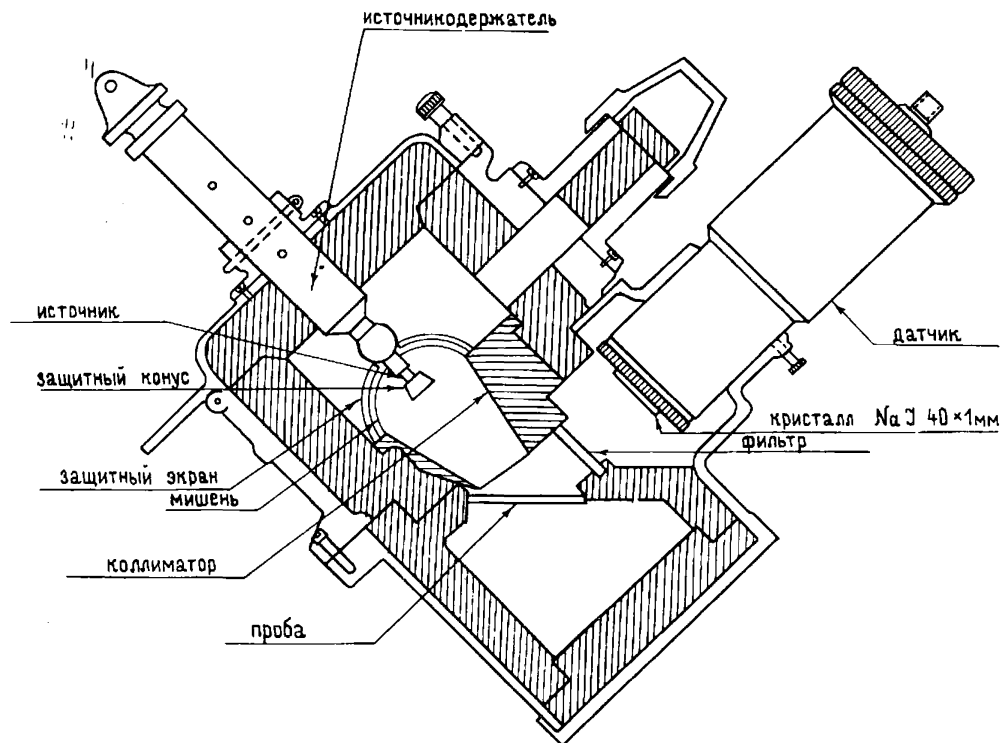


Рис. 3. Конструктивные изменения в штативе прибора "Минерал-3".

Литература

1. Инструкция к прибору "Квант-С".
2. Ленин С.С., Сериков И.В., В сб. "Аппаратура и методы рентгеновского анализа". Л. 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., ВИС, 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	№ 113-Х
№ 92-Х	№ 115-Х
№ 90-Х	№ 116-Х
№ 9-ЯФ	№ 119-Х
№ 13-Х	№ 141-С
№ 107-С	№ 150-С
№ 8-С	№ 158-ЯФ
№ 95-ЯФ	№ 163-Х
№ 69-Х	

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

Тираж 450

Ротапринт ОЭП ВИСа

ВНЕСЕНО
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. ЛАВЕРОВ

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

Кате- гория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквад- ратичному откло- нению
К о л л е к т и в 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 (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 рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
	IV Анализ технологических 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 геохимических 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 Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-10 цифр (интервалов) на один порядок содержания с доверительной вероятностью 68%
	VIII Качественный анализ		Точность определения не нормируется

x/ См. Методические указания "Методы внутрилабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВНИИ, 1975 г.