

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 управлением и управлением 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 ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственные 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 ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ 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 НСАМ

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 I августа 1968 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ И В ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛЮРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ^{x/}

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 разлагают в спектр и измеряют интенсивность линий флуоресцентного спектра циркония, которая в первом приближении пропорциональна его содержанию. Однако интенсивность линий 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 стандарта¹. 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-

^{x/} Внесена в НСАМ 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_Φ - 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 занижаются 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_{α_1} -линиями циркония и молибдена, так как эти элементы поглощают K_{α_1} -линии молибдена. Установлено, что в присутствии 1% иттрия или стронция в пробе результаты определения циркония увеличиваются на 2-3% / 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_{β_1} циркония и K_{α_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 расхождения²

Содержание ZrO_2 , %	Допустимые расхождения отн. %
I - 3	10 - 5
0,1 - I	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. Двуокись циркония х.ч. или образцы проб с различным надежно установленным содержанием ZrO_2 .
3. Полистирол порошкообразный.

Аппаратура.

1. Рентгеновский спектрометр типа ФРС-2 /з-да Буревестник/.
2. Аналитические или торзионные весы с точностью взвешивания 0,2–0,3% при навесках 100–150 мг.
3. Гидравлический пресс типа "Школьный" мощностью 150 кг /см².
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 двуокиси циркония с каким-либо наполнителем/ напр., кварцем /, содержащие 0,5; 1,0; 5,0; 10; 30; 50; 70; 85; 100% двуокиси 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 или 1,0% / разбавляют соответствующим количеством

наполнителя приготовленную описанным способом смесь с большим содержанием ZrO_2 . Приготавлять смеси с малым содержанием непосредственно из чистой двуокиси не рекомендуется, так как такое малое количество ее трудно взвесить точно и равномерно размешать^{x/}.

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^{XX/}.

Из каждой искусственной смеси берут на аналитических весах навеску 500 мг, добавляют 200 мг смеси полистирола с молибденом и тщательно перемешивают в ступке^{XXX/}. 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 ФРС -2 имеются два канала. Один из них служит монитором, посредством другого измеряют интенсивность излучения от анализируемых проб. При таком использовании каналов спектрометр применен 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 трехокиси молибдена[/] Mo_3 [/] и 281,25 г полистирола или 13,3 г молибденовокислого 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 посередине 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 К_{α₁}-линию или К_{β₁} - линию циркония, другой - на К_{α₁} - линию молибдена.

По полученным данным можно построить калибровочный график, отложив по оси ординат отношения интенсивностей К_{α₁} или К_{β₁} - линий циркония и К_{α₁} - линии молибдена, по оси абсцисс - содержания ZrO₂ 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 К_{α₁} или К_{β₁} - линии циркония к интенсивности К_{α₁} - линии молибдена, а эти отношения делят на отношения интенсивности К_{α₁} или К_{β₁} - линии циркония к интенсивности К_{α₁} - линии молибдена для образца, принятого за стандарт. Таким образом, по оси ординат откладывают величины отношений

$$\left(\frac{J_{K\alpha_1} Z_Z}{J_{K\alpha_1, Mo}} \right) : \left(\frac{J_{K\alpha_1} Z_Z}{J_{K\alpha_1, Mo, ст}} \right) \text{ или } \left(\frac{J_{K\beta_1} Z_Z}{J_{K\beta_1, Mo}} \right) : \left(\frac{J_{K\beta_1} Z_Z}{J_{K\beta_1, Mo, ст}} \right)_{ст}$$

В качестве стандарта, характеризующего работу установки, используют искусственную или естественную пробу, содержащую ~ 5% ZrO₂.

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

При содержаниях ZrO₂ 3% и меньше следует измерить

интенсивность излучения фона для циркония ^{X/}, вычесть 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 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 $K \alpha_2$ -линий 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 / ± 10-15% /, какая была при построении графиков, то в спектрометр закладывают пробы / таблетки / и измеряют интенсивности аналитических линий К_{α₁} или К_{β₁} циркония и К_{α₁} 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 К_{α₁} или К_{β₁} -линии циркония к интенсивности К_{α₁} - линии молибдена для измеренных проб и делят это отношение на отношение интенсивностей, полученное при измерении стандартной пробы / таблетки /, причем для стандартной пробы берут 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% ZrO₂ / предварительно измеряют интенсивность фона и вычитают эту величину из величины интенсивности К_{α₁} или К_{β₁} -линии циркония / для К_{α₁} - 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:

$$\% \text{ ZrO}_2 = K \frac{J_{K\alpha_1, Zr} - J_f}{J_{K\alpha_1, Mo}} \quad / 2 /$$

где J_{K_{α₁}, Zr} - суммарная интенсивность К_{α₁}-линии циркония и фона

J_{K_{α₁}, Mo} - то же для молибдена

J_f - 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.

$$K = \left(\frac{J_{K\alpha_1} Mo}{J_{K\alpha_1} Z_2 - J_\phi} \right) \cdot C_{ct} \quad /3/$$

C_{ct} - содержание двуокиси циркония в стандартной пробе, %
Если измеряют K_{β} , -линии циркония, то формула примет вид:

$$K = \left(\frac{J_{K\alpha_1} Mo}{J_{K\beta_1} Z_2 - J_\phi} \right) \cdot C_{ct}$$

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/X-68г.
Л52266 Заказ № 80 Тираж 400

Опытно-экспериментальное предприятие ВИМСа

КЛАССИФИКАЦИЯ
лабораторных методов анализа минерального сырья
по их назначению и достигаемой точности

Кате- гория анали- за	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по срав- нению с допусками внутрилабораторно- го контроля	Коэффи- циент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допус- ков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы гор- ных пород и минера- лов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в преде- лах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядо- вых проб	Массовый анализ гео- логических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контролль- ных анализах.	Ошибки анализа дол- жны укладываться в допуски	I
IV.	Анализ техноло- гических продук- тов	Текущий контроль тех- нологических процес- сов	Ошибки анализа могут укладываться в рас- ширенные допуски по особой договоренност- ти с заказчиком.	I-2
V.	Особо точный анализ геохи- мических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутни- ков" при близких к кларковым содержа- ниях.	Ошибка определения не должна превышать полу- чины допуска, для низ- ких содержаний, для которых допуски от- сутствуют, - по дого- воренности с заказчи- ком.	0,5
VI.	Анализ рядовых геохимических проб	Анализ проб при гео- химических и других исследованиях с повы- шенной чувствитель- ностью и высокой про- изводительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсу- тствуют, - по дого- воренности с заказчи- ком.	2
VII.	Полуколичествен- ный анализ	Качественная харак- теристика минераль- ного сырья с ориен- тировочным указани- ем содержания элемен- тов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологи- ческих работах	При определении содер- жания элемента до- пускаются отклонения на 0,5-1 порядок.	
VIII.	Качественный анализ	Качественное опреде- ление присутствия элемента в минераль- ном сырье.	Точность определения не нормируется	