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



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 166-ЯФ

МОЛИБДЕН

Москва
1979

gost.e-ecolog.ru

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 НСАМ "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 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.II.78г./

Председатель НСАМ	Г.В.Остроумов
Председатель секции ядерно-физических методов	А.Л.Якубович
Ученый секретарь	Р.С.Фридман

Инструкция № I66-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам /протокол № 31 от I.II.78 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с I октября 1979 г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ 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 Ю.Я.Копытовым, В.А.Руфом, А.Н.Бугаевым и Л.И.Фазлуллиной, излучение оловянной мишени вызывается воздействием на нее гамма-квантов радиоактивного источника тулий-I70.

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_{β_1} - линии. В присутствии этих элементов результаты определения молибдена завышаются: I % циркония эквивалентен 0,I2% молибдена, I% урана - 0,33% молибдена.

Определению молибдена мешает также ниобий[3] 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 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 / 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 $см^2/г$/ составляет $\geq$ 3 мм/ ~ 0,5 $г/см^2$/.

Методика рекомендуется для рядовых определений молибдена при содержании его от 0,0I 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] /$Д_{доп}$/ между основными и повторными определениями молибдена, расхождения, полученные авторами инструкции / $Д_{эксп}$/ и запас точности /$Д_{доп}/Д_{эксп}$/.

Таблица I

Допустимые[4] и фактические расхождения между основными и повторными определениями молибдена

Содержание молибдена %	Допустимые расхождения % отн./$Д_{доп}$/	Фактические расхождения % отн. /$Д_{эксп}$/	Запас точности /$Д_{доп}/Д_{эксп}$/
I,00-I,99	8	8	I
0,5-0,99	I4	I2,3	I,I
0,2-0,499	22	I2,0	I,8
0,I-0,I99	32	2I,8	I,7
0,05-0,099	42	26	I,6
0,02-0,049	54	44	I,2
0,0I-0,0I9	67	6I	I,I

Реактивы и материалы

I. 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. Приготовляют 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/см^2, циркония – 0,03 г/см^2, ниобия– 0,075 г/см^2, палладия– 0,07 г/см^2.

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/см^2, 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 изготовляемое

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 изготовляемых 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. Стеклянной пластинкой

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

2. Подготовка прибора

Анализатор " Квант-С" проверяют и настраивают по прилагаемой к нему инструкции[6]. 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.

Юстируют, как указано в инструкции к прибору[I], 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–I%

3. Определение содержания молибдена

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

2. Кювету 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 опра-

вы. При стабильно работающей аппаратуре эти измерения повторяют 2–3 раза в день[x].

4. Вычисление результатов анализа

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

$$C_{пр} = \frac{K \cdot J_{пр}}{J^{нк}_{пр}} \qquad (I)$$

где К – коффициент пропорциональности, определяемый по результатам измерений образца сравнения:

$$K = \frac{C_{об} \cdot J^{нк}_{об}}{J_{об}}, \qquad (II)$$

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

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

$J^{нк}_{пр}$, $J^{нк}_{об}$ – величины, пропорциональные интенсивности некогерентного рассеяния для исследуемой пробы и для образца сравнения.

Величины $J_{пр}$, $J^{нк}_{пр}$, $J_{об}$, $J^{нк}_{об}$ определяют следующим образом:

I. По результатам измерений пустой оправы с ниобиевым и палладиевым фильтрами в канале некогерентного рассеяния определяют $\Delta^{нк}_{o}$:

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

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 $\Delta^{нк}_{об}$ и $\Delta^{нк}_{пр}$:

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

---

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.

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

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

$$\Delta_{об} = /N_{\tilde{z}_2} - N_Y/_{ср}.$$

$$\Delta_{пр} = /N_{\tilde{z}_2} - N_Y/_{ср}.$$

5. Рассчитывают:

$$\mathcal{G}_{пр} = \Delta_{пр} - \Delta_0; \qquad \mathcal{G}_{пр}^{нк} = \Delta_{пр}^{нк} - \Delta_0^{нк};$$

$$\mathcal{G}_{об} = \Delta_{об} - \Delta_0; \qquad \mathcal{G}_{об}^{нк} = \Delta_{об}^{нк} - \Delta_0^{нк}$$

6. Вычислив величины $\mathcal{G}_{пр}$; $\mathcal{G}_{пр}^{нк}$, $\mathcal{G}_{об}$, $\mathcal{G}_{об}^{нк}$ и зная $C_{об}$, рассчитывают по формуле II коэффициент К, 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, тыс.имп./60 сек					Измерение скоростей счета в канале некогерентного рассеяния, тыс.имп/30 сек						$C_{пр}=K\frac{q_{пр}}{q^{нк}_{пр}}$
	$N_{\sim}$	N_{γ}	$N_{\sim}-N_{\gamma}$	$\Delta=(N_{\sim}-N_{\gamma})_{сс}$	$q=\Delta-\Delta_0$	N_{Pd}	N_{Mo}	$N_{Pd}-N_{Mo}$	$\Delta^{нк}=(N_{Pd}-N_{Mo})_{сс}$	$q^{нк}=\Delta^{нк}-\Delta^{нк}_0$	$\frac{q_{пр}}{q^{нк}_{пр}}$	
Пустая оправа						I2,63 I2,6I	6,66 6,50	5,97 6,II	6,04			
"Нулевая" проба	83,20 83,29	8I,67 82,26	I,53 I,03	I,28								
Образец сравнения C=0,I6%	II0,44 II0,I8	88,64 88,29	2I,80 2I,89	2I,84	20,56	44,4I 44,39	I9,30 I9,86	25,II 24,53	24,82	I8,78		
I № 32623	I00,69 I00,30	92,47 9I,96	8,22 8,34	8,28	7,00	47,70 47,79	I9,94 I9,87	27,76 27,92	27,84	2I,80	0,32I	0,047
2. № 32625	I0I,26 I00,58	96,24 97,92	3,02 2,66	2,84	I,56	5I,04 5I,I9	20,65 20,60	30,39 30,59	30,49	24,45	0,064	0,0093

$K\ C_{об}\frac{q^{нк}_{об}}{q_{об}}=0,I6\cdot\frac{I8,78}{20,56}=0,I46$

Проба № 32623: $C_{пр}=0,I46\cdot0,32I=0,047$

Проба № 32625: $C_{пр}=0,I46\cdot0,064=0,0093$

№ I66-ФФ

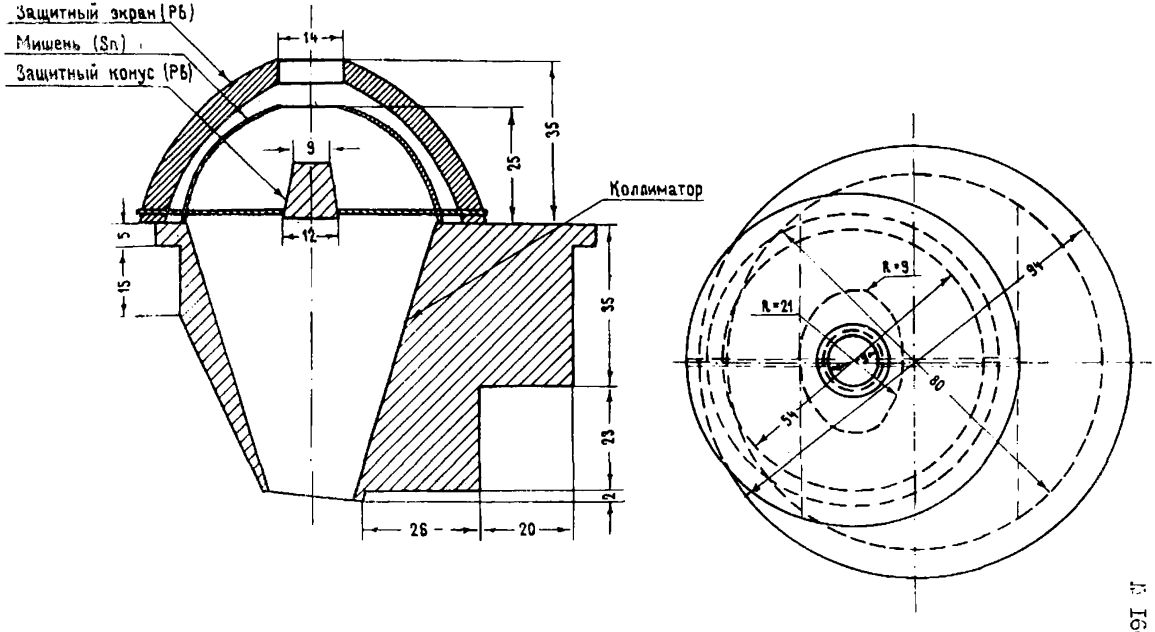

Рис. I. Мишень с выходным коллиматором.

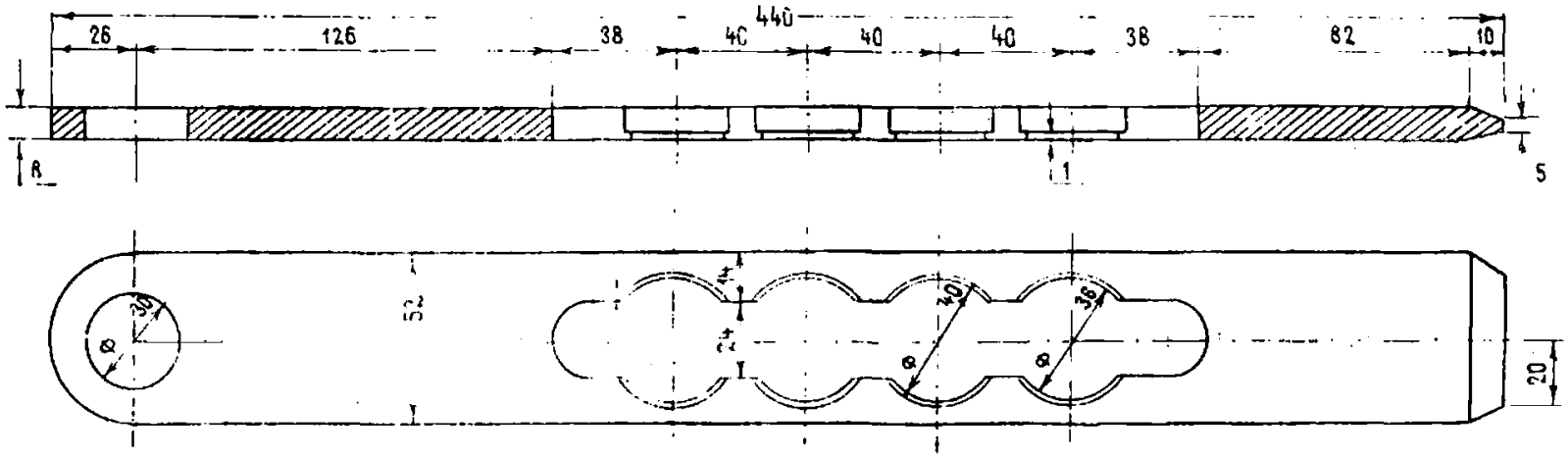

Рис. 2. Кассета для размещения фильтров.

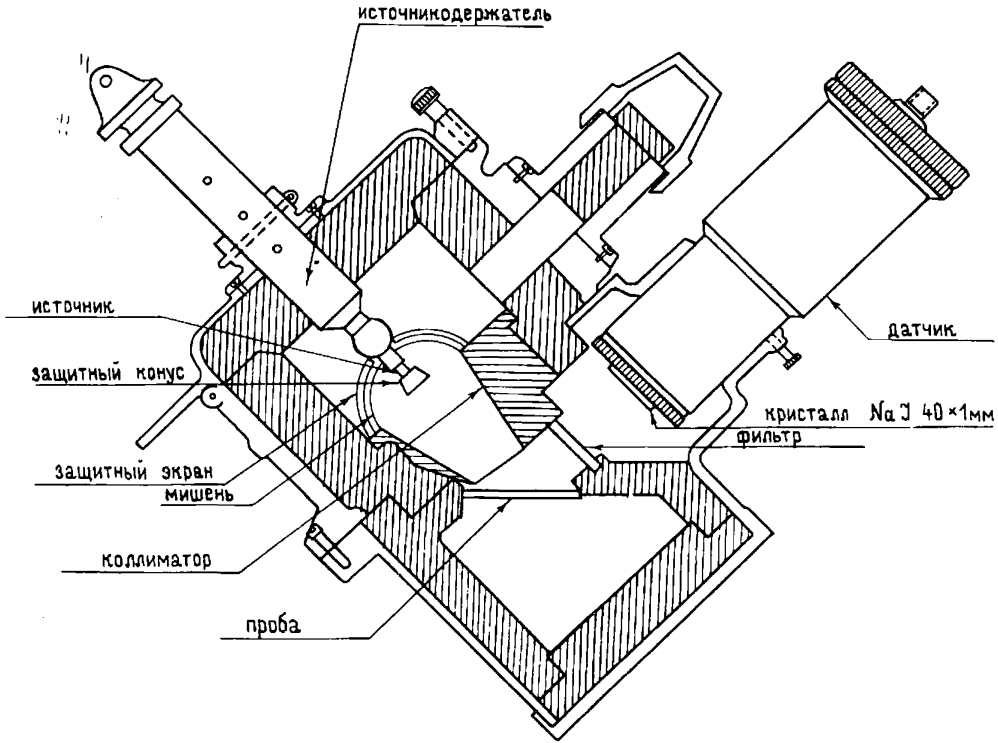

Рис. 3. Конструктивные изменения в штативе прибора " Минерал-3".

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. 151.

3. Лосев Н.Ф. Количественный 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 № 53-Х	№ 103-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	№ 155-ЯФ
№ 69-Х	№ 163-Х

Заказ № 144. Л-79518. 15/XI-79г. Объем 1,1 уч.-изд.л.
Тираж 450
Ротапринт ОЭП ВИМСа

"УТВЕРЖДАЮ"

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

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
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля[1] (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,I%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,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,I%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IУ	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
У	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
УII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-I0 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
УIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

Количественный анализ

[1] См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВИМС, 1975 г.

gost.e-ecolog.ru