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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 157-ЯФ

ВАНАДИЙ

Москва
1978

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 №157-ЯФ

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва, 1978

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29 октября 1976 г. инструкция № 157-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб – III категория.

(Протокол № 31 от 1 февраля 1978 г.)

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

Инструкция № I57-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29 октября 1976 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 3I от I.II.78 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I августа 1978 г.

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ[x/]

Сущность метода

Ванадий определяют флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом по интенсивности его характеристического излучения (K_{α} =4,95 КэВ), возбуждаемого с помощью радиоизотопного источника ^{55}Fe активностью 30–50 мкюри[I,3].

В настоящей методике, разработанной В.Е.Кованцевым и С.М.Прияльговским, измеряют интенсивность излучения порошковых проб в насыщенных слоях с поверхностной плотностью пробы $> 0{,}5$ г/см^2. Рентгеновское излучение измеряют полупроводниковым детектором в трех участках спектра, соответствующих аналитической линии ванадия (K_{α} =4,95 КэВ), титана (K_{α} =4,5I КэВ) и рассеянному излучению источника ^{55}Fe(5,9 КэВ). Характеристическое излучение титана измеряют для учета наложения K_{α}-линии титана (4,93 КэВ) на аналитическую линию ванадия. Рассеянное излучение измеряют для учета различий абсорбционных свойств исследуемого материала и искусственных смесей, применяемых в качестве эталонных проб для построения эталонировочного графика

$$C_{пр} = f\left(\frac{J_{пр}}{N_p}\right), \qquad (I)$$

где $J_{пр}$ – интенсивность аналитической линии ванадия;
N_p – интенсивность рассеянного излучения;
$C_{пр}$ – содержание ванадия в исследуемой пробе.

Определению ванадия мешают цезий, барий, лантан, церий, празеодим, характеристическое излучение которых (L – серия) близко по энергии к аналитической линии ванадия. Присутствие

x/ Внесена в НСАМ физико-технической лабораторией ВИМСа.

этих элементов вызывает абсолютное завышение результатов анализа, величина которого зависит от энергетического разрешения используемой аппаратуры. Наиболее сильное влияние оказывают барий и лантан: при энергетическом разрешении аппаратуры 250 эВ на энергии 5,9 КэВ I% бария или лантана эквивалентен 0,06% ванадия.

Содержание мешающих элементов определяют любым аналитическим методом, обеспечивающим необходимую точность, в частности, рентгенорадиометрическим методом на этой же аппаратуре по К-серии их характеристического излучения с использованием источника ^{241}Am, а затем корректируют результаты определения ванадия.

В небольшой степени на результаты анализа влияют элементы с близкими к ванадию атомными номерами – кальций, скандий и хром. В присутствии значительных количеств этих элементов невозможно полностью учесть изменения абсорбционных свойств исследуемых проб. Кроме того, несколько увеличивается интенсивность излучения в участках спектра, соответствующих аналитическим линиям ванадия и титана.

Практически на результаты анализа не влияет присутствие в пробе скандия и кальция до I0–I5% и хрома до 0,5–I,0%. Оценить содержания этих элементов в исследуемых пробах можно по интенсивности их характеристического излучения, возбуждаемого с помощью используемого для анализа источника ^{55}Fe.

Методика рекомендуется для определения ванадия в горных породах и рудах при его содержании от 0,0I до 5,0% при условии, что соотношение между содержаниями титана и ванадия не превышает 50.

Метод был опробован для содержаний 0,009–5,0% ванадия при анализе горных пород различных типов, а также некоторых стандартных образцов.

В этом диапазоне результаты определения по точности соответствуют допустимым расхождениям при анализе проб методами Ш категории (табл. I).

В табл. 2 приведены фактические расхождения между повторными определениями по данным авторов инструкции и указан запас точности.

№ 157-ЯФ

Таблица I

Допустимые расхождения[2]

Содержание V_2O_5, %	Допустимые расхождения, отн.% ($Д_{доп}$)
2 - 4,99	17
I - I,99	22
0,5 - 0,99	28
0,2-0,499	35
0,I-0,I99	45
0,05-0,099	50
0,02-0,049	60
0,0I-0,0I9	70

Таблица 2

Расхождения между повторными определениями по данным авторов

Содержание V_2O_5, %	Фактические расхождения отн. % ($Д_{эксп}$)	Запас точности ($Д_{доп}/Д_{эксп}$)
I-I,99 0,5-0,99	4,2	5,2
0,2-0,499 0,I - 0,I99	I0,6	3,3
0,05-0,099 0,02-0,049 0,0I-0,0I9	I8,2	2,7

Реактивы и материалы

I. Кальций углекислый ч.д.а. (30 г).
2. Двуокись кремния х.ч. (I00 г).
3. Двуокись титана х.ч. (5 г).
4. Пятиокись ванадия х.ч. (5 г).
5. Трехокись алюминия х.ч. (30 г).
6. Трехокись железа х.ч. (20 г).
7. Стандартные образцы горных пород (СО), содержащие ванадий.

Реактивы применяются для изготовления искусственных смесей,

необходимых для учета различия вещественного состава проб и построения эталонировочного графика.

Аппаратура и оборудование

А. Выпускаемое промышленностью

1. Блок детектирования с полупроводниковым детектором с энергетическим разрешением не хуже 400 эВ (на энергии 5,9КэВ), например, типа БДРК-I или БДР-I.

2. Комплект спектрометрической аппаратуры, например, типа "Лангур".

3. Многоканальный амплитудный анализатор, например, типа АИ-128, АИ-256, АИ-1024 или дифференциальный дискриминатор с числом каналов не менее трех, например, типа "Антей".

4. Один-два радиоизотопных источника ^{55}Fe (ИРИЖ-3) активностью 30-50 мкюри.

5. Весы аналитические АВД-200.

Б. Специально изготовляемое

1. Блок возбуждения (рис.1), необходимый для размещения одного -двух источников ^{55}Fe и тарелочки с исследуемой пробой. Расстояние между входным окном детектора и тарелочкой

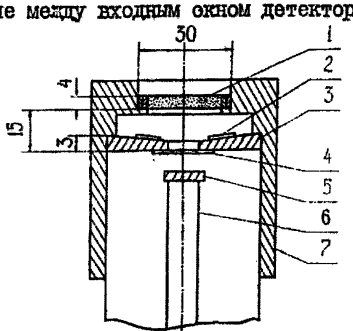


Рис. 1. Схематическое устройство блока возбуждения и детектирования. 1 - тарелочка с пробой; 2 - источник возбуждения; 3 - защита из свинца; 4 - бериллиевое окно детектора; 5 - полупроводниковый детектор; 6 - хладопровод; 7 -держатель тарелочки.

с пробой зависит от активности источника, типа детектора и устанавливается с таким расчетом, чтобы была обеспечена необходимая статистическая точность при данной экспозиции (50, I00 и 200 сек): $\frac{\sqrt{N_V}}{J_{no}} \cdot 100 < \frac{1}{6} Д_{доп}$, где N_V – число импульсов, зарегистрированных в канале ванадия.

2. Тарелочки (I5–20 шт.) для порошковых проб, состоящие из двух плексигласовых колец, вставляющихся одно в другое. Между этими кольцами натягивается тонкая конденсаторная бумага, образующая дно тарелочки (рис. I).

Ход анализа

I. Подготовка искусственных смесей

Для учета влияния титана на аналитическую линию ванадия, для определения фона, а также для построения графика, по которому проверяют линейность энергетической шкалы спектрометра, приготовляют следующие смеси:

I) 5% TiO_2 + 95% SiO_2;
2) I% V_2O_5 + I% TiO_2 + 98% SiO_2;
3) 5% V_2O_5 + 95% SiO_2;
4) I00% SiO_2;
5) I0–I5 смесей с различным (0,0I–5%) содержанием V_2O_5 и различной комбинацией $CaCO_3$, TiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3;
6) 5–I0 смесей с различной комбинацией $CaCO_3$, Al_2O_3 и Fe_2O_3, не содержащих V_2O_5 и TiO_2

Наполнителем для всех смесей служит двуокись кремния.

2. Подготовка аппаратуры

Положение аналитических линий ванадия, титана и рассеянного излучения определяют, снимая спектр излучения от искусственной пробы, содержащей I% V_2O_5 и I% TiO_2. Ширину участков спектра (ширина окна дискриминаторов), соответствующих максимумам интенсивности излучения, устанавливают приблизительно равной энергетическому разрешению используемой аппаратуры.

3. Определение фона

После настройки положения дискриминаторов и установления оптимальной ширины окна анализируют искусственные смеси,

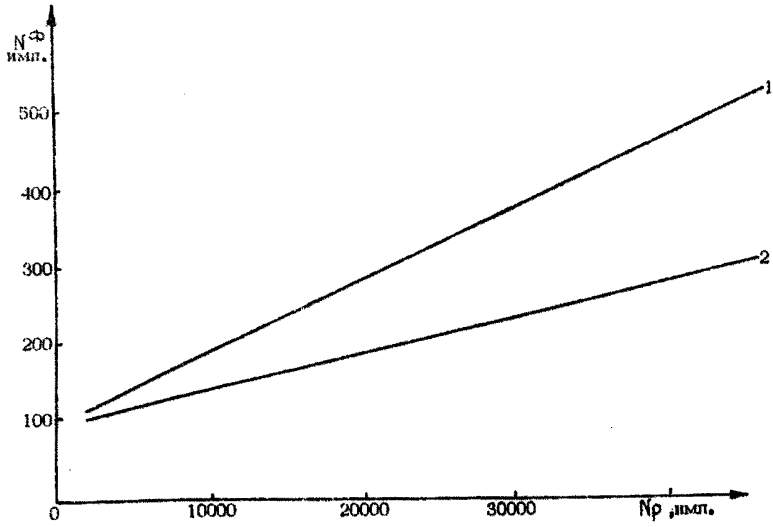


Рис. 2. Зависимость интенсивности фона от интенсивности рассеянного излучения. 1 – $N_V^Ф$; 2 – $N_{Ti}^Ф$.

не содержащие ванадия и титана. Фиксируют число импульсов, зарегистрированных в каналах титана ($N_{Ti}^Ф$), ванадия ($N_V^Ф$), а также в канале рассеянного излучения ($N_ρ$). По полученным данным строят графики зависимости $N_{Ti}^Ф = f(N_ρ)$ и $N_V^Ф = f(N_ρ)$, имеющие линейный характер (рис. 2).

4. Определение коэффициентов вкладов и построение эталонировочного графика

Влияние титана на интенсивность счета импульсов в канале ванадия учитывают, анализируя искусственную смесь, состоящую из 5% TiO_2 и 95% SiO_2 . Коэффициент вклада титана в канал ванадия находят по формуле

$$K_{Ti}^V = \frac{N_V - N_V^Ф}{N_{Ti} - N_{Ti}^Ф}, \qquad (2)$$

где N_V – число зарегистрированных импульсов в канале ванадия;

N_{Ti} – число зарегистрированных импульсов в канале титана.

Проанализировав смесь, состоящую из 5% V_2O_2 и 95% SiO_2, находят коэффициент вклада ванадия в канал титана:

$$K_V^{Ti} = \frac{N_{Ti} - N_{Ti}^{\Phi}}{N_V - N_V^{\Phi}} \qquad (3)$$

Значения N_{Ti}^{Φ} и N_V^{Φ} находят по графику (рис. 2), зная величину N_P.

Определив K_{Ti}^V и K_V^{Ti}, измеряют 10–15 искусственных смесей с различным содержанием ванадия и различной комбинацией состава наполнителя. При этом регистрируется число импульсов в трех каналах: N_V, N_{Ti} и N_P. Истинную интенсивность $J_{пр}$, обусловленную характеристическим излучением ванадия, вычисляют по формуле:

$$J_{пр} = \frac{(N_V - N_V^{\Phi}) - [(N_{Ti} - N_{Ti}^{\Phi}) \cdot K_{Ti}^V]}{1 - K_{Ti}^V \cdot K_V^{Ti}} \qquad (4)$$

Затем, вычислив для каждой смеси отношение $\frac{J_{пр}}{N_P}$, строят график $C_{и.с.} = f\left(\frac{J_{пр}}{N_P}\right)$ (рис. 3). Этот график имеет линейный характер, и формула $C_{и.с.} = f\left(\frac{J_{пр}}{N_P}\right)$ может быть предоставлена в виде

$$C_{и.с.} = K' \frac{J_{пр}}{N_P}, \qquad (5)$$

где $C_{и.с.}$ – содержание ванадия в искусственной смеси;

$K' = tg\,\alpha'$.

Аналогичным образом измеряют стандартные образцы (СО), близкие по составу к исследуемому материалу. Вычислив отношение $\frac{J_{пр}}{N_P}$, строят эталонировочный график (рис.4):

$$C_{СО} = K \frac{J_{пр}}{N_P},$$

где $C_{СО}$ – содержание ванадия в стандартном образце (СО),

$K = tg\,\alpha$.

Коэффициент К, найденный по эталонировочному графику, используется в дальнейшем при расчете содержания ванадия в исследуемых пробах[x].

5. Подготовка проб

Пробу, истертую до 0,074 мм (-200 меш), насыпают в тарелочку с каркасом из плексигласа и дном из тонкой конденсаторной бумаги несколько выше бортиков и чистой стеклянной пластинкой уплотняют и разравнивают поверхность пробы с одинаковым усилием, чтобы насыпная плотность была приблизительно постоян-

x/ Коэффициент К корректируют с учетом распада источника возбуждений, изменения геометрических условий и других факторов не реже одного раза в три месяца по результатам анализа стандартных образцов.

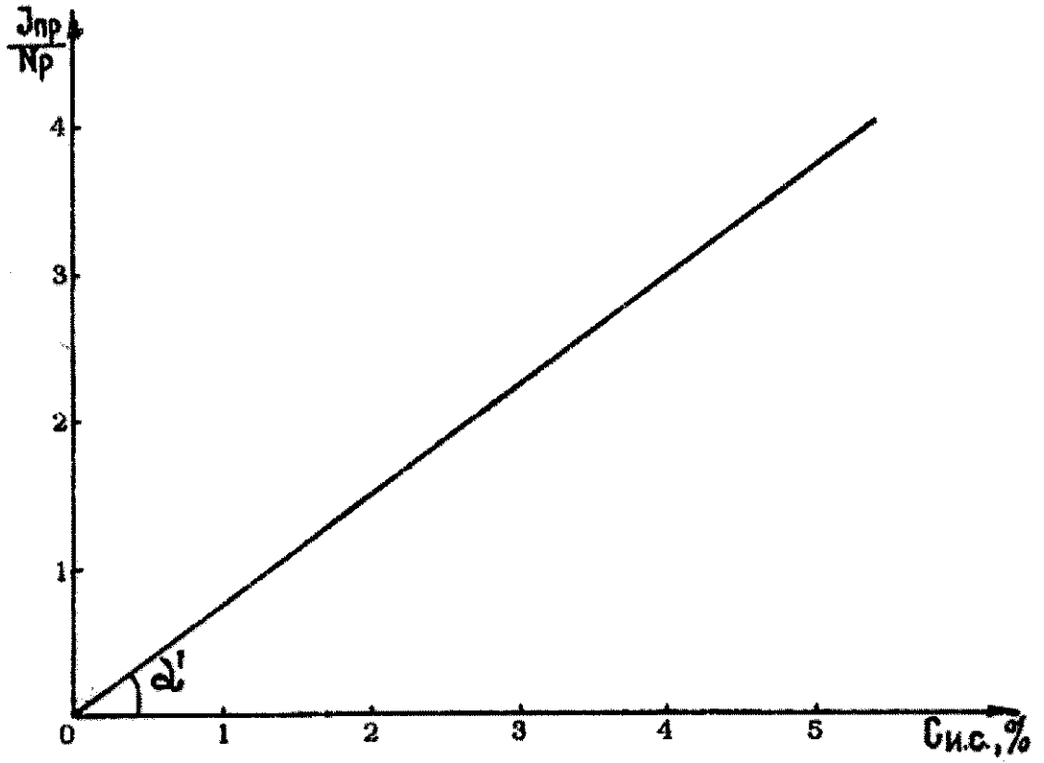


Рис. 3. График для проверки линейности энергетической шкалы.

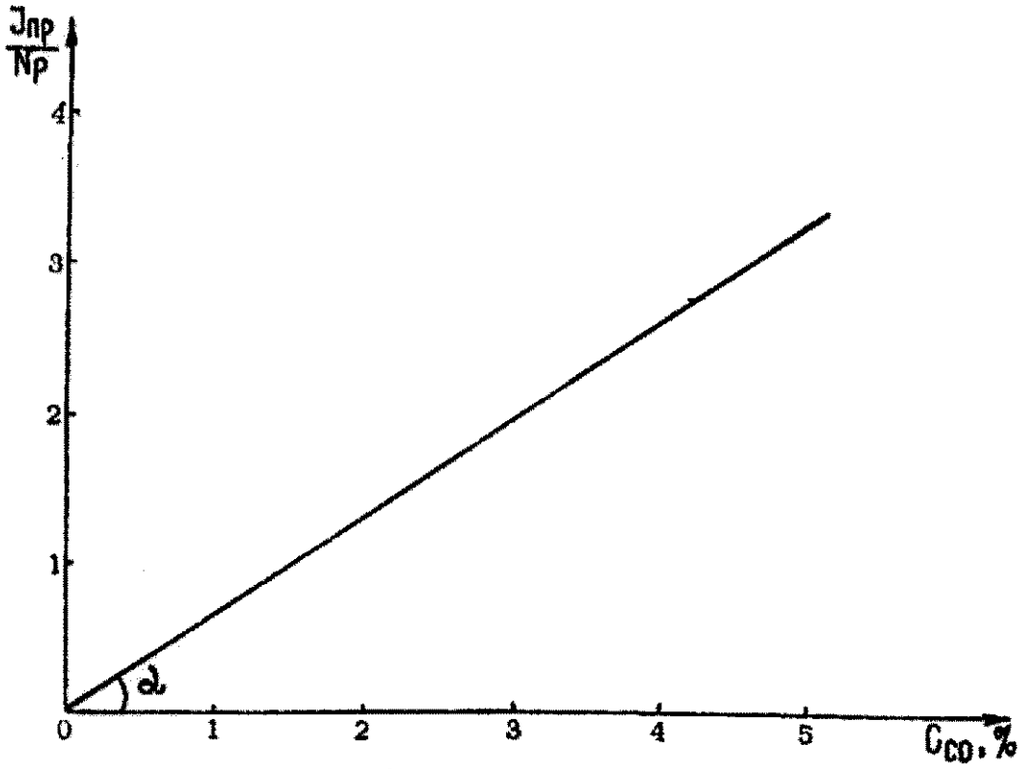


Рис. 4. Эталонировочный график.

ной. Навеска для заполнения одной тарелочки составляет 3-5г в зависимости от состава пробы.

6. Измерение интенсивности рентгеновского излучения ванадия и титана и рассеянного излучения

При рентгенорадиометрическом анализе непосредственно измеряемой величиной является скорость счета импульсов, обусловленная регистрацией детектором характеристического излучения присутствующих в пробе элементов.

Тарелочку с пробой устанавливают в зону облучения рентгеновским излучением (5,9 КэВ) на специальной подставке. С заданной экспозицией наблюдения ($\sim$ 200 сек) измеряют скорость счета от пробы по всем трем каналам (N_V, N_{Ti} и N_P). Результаты измерений записывают в журнал. Форма журнала показана в табл. 3.

7. Определение содержания ванадия

С учетом полученных результатов рассчитывают интенсивность аналитической линии $J_{пр}$ по формуле (4). Значения $N_V^{Ф}$ и $N_{Ti}^{Ф}$ находят по графику (рис. 2). Затем рассчитывают величину $\frac{J_{пр}}{N_P}$ и по формуле (6) находят содержание ванадия в анализируемой пробе. В полученный результат вносят поправку на содержание мешающих элементов.

Таблица 3

Форма записи и пример расчета

№№ проб	N_P имп	N_V имп	N_{Ti} имп	$N_V^{Ф}$ имп	$N_{Ti}^{Ф}$ имп	$J_{пр}$ имп	$\frac{J_{пр}}{N_P}$	$C_{пр}$, %
60	39580	4I07	8320	462	280	2249	0,057	0,086
73	39320	I254I	I2095	460	279	I0064	0,256	0,387
82	3I982	7I529	4940	370	240	70690	2,2I0	3,34

$N_V^{Ф}$ и $N_{Ti}^{Ф}$ сняты с графика (рис. 2).

$J_{пр}=\frac{(N_V-N_V^{ф})-[(N_{Ti}-N_{Ti}^{ф})\cdot K_{Ti}^{V}]}{1-K_{Ti}^{V}\cdot K_{V}^{Ti}}$, где коэффициенты вкладов ванадия и титана для используемого детектора с разрешением 250 эв составляют: K_V^{Ti} =0,03 K_{Ti}^{V} =0,I75. K=I,5I.

Величина Спр рассчитывается по формуле $C_{пр}=K\frac{J_{пр}}{N_р}$.

Техника безопасности

При выполнении анализа необходимо руководствоваться "Основными санитарными правилами работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений" (ОСП-72)[4].

Литература

I. Методические указания по проведению рентгенорадиометрического анализа. ВИМС, НСАМ. М., I968.

2. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. М., ВИМС, I975 г.

3. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, М.,I973.

4. Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений (ОСП-72). Атомиздат, М., I973.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х	№ I03-Х
№ 92-Х	№ II3-Х
№ 90-Х	№ II5-Х
№ 9-ЯФ	№ II6-ЯФ
№ I3-Х	№ II9-Х
№ I07-С	№ I4I-С
№ 8-С	№ I50-С

Заказ № 39. Л-42543. 2/Х-78 г. Объем 0,9 уч.-изд.л.
Тираж 450

Ротапринт ОЭП ВИМСа

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
Количественный анализ			
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 определений 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,5%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,5%	
		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±0,8%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,8%	
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
УП	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4–10 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
УШ	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

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

gost.e-ecolog.ru