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



Научный совет по аналитическим методам

Рентгеноспектральные методы

Инструкция № 111-РС

МОЛИБДЕН

МОСКВА
1972

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года.

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям 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 I ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных 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

Рентгеноспектральные методы

Инструкция № 111-РС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья

(ВИМС)

Москва, 1972

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964г. инструкция № III-РС рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 19 от 27 апреля 1971г.)

Председатель НСАМ	В.Г. Сочеванов
Председатель секции рентгеноспектральных методов	И.В. Сорокин
Ученый секретарь	Р.С. Фридман

Инструкция № III-РС рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 19 от 27 апреля 1971г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 октября 1971г. 1971г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ[x)]

Сущность метода

Метод рентгеноспектрального определения молибдена, предложенный С.С. Лениным и И.В. Сериковым[3], основан на измерении интенсивности флуоресцентной K_{α_1} - линии молибдена, возникающей при облучении пробы первичными рентгеновскими лучами, источником которых служит рентгеновская трубка с серебряным анодом. Применение серебряного анода обеспечивает, во-первых, увеличение контрастности K_{α_1} - линии молибдена, во вторых - вызывает интенсивное некогерентное рассеяние K_{α_1} - линии серебра, величина которого зависит от состава проб, что дает возможность внести поправку, чтобы исключить влияние различия в составе проб. По измеренной интенсивности некогерентного рассеяния определяют также интенсивность фона для K_{α_1} - линии молибдена. Это позволяет значительно повысить производительность анализа, так как вместо интенсивности фона измеряют интенсивность некогерентного рассеяния. Эта величина больше, чем интенсивность фона, а потому время, необходимое для набора нужного числа импульсов, сокращается. При этом увеличивается точность определений за счет снижения статистической ошибки измерения интенсивности фона. Молибден определяют по методу измерения в толстых слоях[1,4].

x) Внесена в НСАМ рентгеноспектральной лабораторией ВИРГа, 1968г.

Содержание молибдена рассчитывают по формуле:

$$\%\,Mo = K\frac{J_{K\alpha_1}}{J_н}, \qquad (I)$$

где К- коэффициент пропорциональности, экспериментально определяемый по результатам измерений эталона с известным содержанием молибдена и рассчитанный по формуле:

$$K = C_{эт}\left(\frac{J_н}{J_{K\alpha_1}}\right)_{эт} \qquad (2)$$

$J_{K\alpha_1}$ - интенсивность K_{α_1}-линии молибдена в пробе,

$J_н$ - интенсивность излучения, некогерентно рассеянного пробой,

$\left(\frac{J_н}{J_{K\alpha_1}}\right)_{эт}$ - отношение интенсивности излучения, некогерентно рассеянного эталоном, к интенсивности K_{α_1}-линии молибдена в эталоне,

$C_{эт}$ - содержание молибдена в эталоне, %.

Основными мешающими элементами являются цирконий, ниобий и уран. При содержании в пробах циркония и ниобия больше 0,3%, а урана больше 0,I% молибден следует определять по линии K_{β_1} молибдена [x]. При этом порог чувствительности повышается приблизительно в три раза.

Метод позволяет определять молибден в геологических порошковых пробах разнообразного вещественного состава при его содержании от 0,0005 до 5%. Методика по точности соответствует допустимым расхождениям для содержаний от 0,005 до I% (см. табл. I). При этом следует заметить, что в интервале от 0,005 до 0,I% расхождения укладываются в допуски для У категории (особо точный анализ геохимических проб с коэффициентам к допускам 0,5). Для содержаний от 0,0005 до 0,005% расхождения между параллельными определениями (по данным авторов инструкции) составляют 70-20%, для содержаний от 0,005 до 0,0I%- 20-I0%, для содержаний $>0,0I\%$ - не превышают I0%. Величины расхождений даны с 95% -ной доверительной вероятностью.

---

x) Содержание мешающих элементов может быть оценено по интенсивности их характеристических линий.

Таблица I

Допустимые расхождения[2]

Содержание молибдена, %	Допустимые расхождения, отн.%
0,5-0,99	I2
0,2-0,499	I9
0,I-0,I99	27
0,05-0,099	39
0,02-0,049	54
0,0I-0,0I9	67
0,005-0,0099	77

Реактивы и материалы

I. Стандартные образцы (или эталоны). Стандартные образцы нужны для расчета коэффициента пропорциональности. В качестве таких материалов следует использовать горные породы с разным содержанием молибдена. Содержание молибдена должно быть точно установлено. Диапазон содержаний молибдена в эталонах должен быть в два-три раза больше, чем ожидаемые в пробах содержания. Эталоны должны быть проверены спектральным методом на отсутствие мешающих элементов.

2. Молибденовый ангидрид х.ч. или другие соединения молибдена.

3. Пустые пробы для разбавления: окись цинка, углекислый кальций, окись кремния, окись магния, борная кислота .

Аппаратура и принадлежности

I. Рентгеновский спектрометр ФРС-2 (АРС-I[4]) или ФРА-4, укомплектованные рентгеновскими трубками с серебряными анодами.

2. Тарелочки для проб глубиной 4 мм, диаметром 20 мм, с

толщиной стенок 0,5 мм, изготовленные из алюминия, бронзы или стали[x].

3. Ступка агатовая или яшмовая[xx].

4. Весы аналитические

Ход анализа

Подготовка образцов. Пробу, растертую не менее чем до 200 меш, насыпают в тарелочку с некоторым избытком, придавливают стеклом и сглаживают поверхность на уровне бортиков тарелочки. Пробу уплотняют для того, чтобы она не просыпалась при установке тарелочки в спектрометр. Для наполнения тарелочки требуется 2-3 г материала.

Подготовка аппаратуры. Ширина щели перед счетчиком должна быть равна 0,15 мм, напряжение на рентгеновской трубке - 45-50 кв, сила тока трубки-60-70 ма. Ширина окна дифференциального амплитудного дискриминатора должна быть приблизительно равна ширине спектральной линии на половине ординаты максимума ее интенсивности. Например, возможен следующий режим работы: коэффициент усиления - 500, порог дискриминации - 35 в, ширина окна - 20 в, высокое напряжение для питания фотоумножителя такое, чтобы интенсивность излучения от контрольного эталона была максимальной. Включать аппаратуру следует за 30 минут до начала измерений (для установления теплового режима прибора).

Построение графика зависимости интенсивности излучения фона от интенсивности некогерентного рассеяния $K\alpha_1$-линии серебра. Чтобы найти интенсивность излучения фона ($J_ф$) на месте $K\alpha_1$ или $K\beta_1$-линий молибдена по величине интенсивности некогерентного рассеяния $K\alpha_1$ -линии серебра, следует построить график зависимости $J_ф = f(J_н)$. График (рис. I) строят по результатам измерений интенсивности некогерентного рассеяния пустых проб различного вещественного состава (например, смесь окиси цинка с окисью магния, углекислый кальций, окись кремния и т.д.) и фона.

---

x) В комплект прибора ФРА-4 тарелочки не входят.

xx) Рекомендуется использовать механическую ступку типа СМБМ.

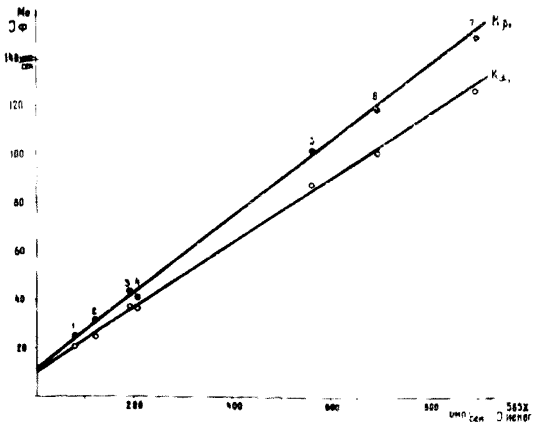


Рис. I. График зависимости интенсивности излучения фона от интенсивности некогерентного рассеяния линии K_{α_1} серебра.

При больших содержаниях в пробе урана в величину интенсивности фона должна быть введена поправка, так как $\mathcal{L}_{\beta_3}$ – линия урана находится между K_{α_1} и K_{α_2} – линиями молибдена. Для определения этой поправки приготовляют искусственные смеси с различными содержаниями урана и строят график, по оси абсцисс которого откладывают содержание урана, по оси ординат – поправочный множитель, представляющий собой отношение интенсивности фона, измеренной на длине волны K_{α_1} молибдена, к интенсивности фона, найденной по интенсивности некогерентного рассеяния (рис. 2). Содержание урана может быть определено на этом же спектрометре по интенсивности линии $\mathcal{L}_{\beta_1}$ урана и $J_н$ серебряного анода.

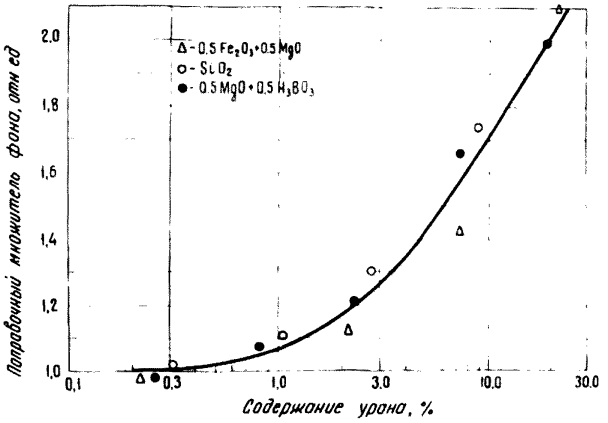


Рис.2.График для введения поправок в величину интенсивности излучения фона в зависимости от содержания урана.

Построение графика зависимости между интенсивностью некогерентно рассеянной линии $K\alpha_1$ серебра и интенсивностью флуоресцентных линий $K\alpha_1$ и $K\beta_1$ молибдена. Использовать в расчетах величину $J_н$ можно только в том случае, если твердо известно, что ее значение обусловлено только некогерентным рассеянием излучения пробой, а не деталями прибора. Чтобы убедиться в этом, предварительно строят график, по абсциссе которого откладывают интенсивность некогерентного излучения серебра, по оси ординат - интенсивность излучения линий молибдена пробами различного состава, но с одинаковым содержанием молибдена. При расчете результата определения из измеренного значения интенсивности рассеянного излучения следует вычесть величину, соответствующую значению отрезка, отсекаемого прямыми на оси абсцисс (рис.3).

Порядок и условия измерений. Щель спектрометра устанавливают на K_{α_1}-линию молибдена, длина волны которой равна 708 ХЕ. Тарелочку с пробой, вставленную в спектрометр, помещают под пучок первичного рентгеновского излучения. Угол между поверхностью пробы и горизонтальной плоскостью при всех измерениях должен быть постоянным (35–45°). Измеряют суммарную интенсивность линии молибдена и фона ($J = J_{K_{\alpha_1}} + J_{\Phi}$) два–три раза, каждый раз по 10 секунд, и берут среднюю величину. Если содержание молибдена в пробах меньше 0,01%, то измеряют один раз в течение 100 секунд. Таким образом измеряют интенсивность K_{α_1} – линий молибдена во всех пробах серии, состоящей из 10–20 образцов. Для определения коэффициента К (формула 2) в начале и в конце каждой серии измеряют интенсивность линии молибдена в эталоне. Затем щель спектрометра переводят на длину волны 583 ХЕ (на место некогерентно рассеянной K_{α_1} – линии серебра), а дискриминатор ставят в интегральный режим работы (для ФРС-2).[X] Измеряют два раза по 10 сек интенсивность некогерентного рассеяния ($J_н$) как для эталона, так и для проб. Если содержание урана в пробах превышает 0,1%, анализ выполняют по линии K_{β_1} молибдена на длине волны 631 ХЕ.

Вычисление результатов анализа. По измеренным значениям $J_н$ для анализируемой пробы находят величину интенсивности излучения J_{Φ}. Чтобы найти истинное значение интенсивности K_{α_1} – линии молибдена, из суммарной интенсивности вычитают найденное значение интенсивности фона: $J_{K_{\alpha_1}} = J - J_{\Phi}$.

Содержание молибдена в пробе вычисляют по формуле 1. Аналогично вычисляют содержание молибдена и в случае измерений по линии MoK_{β_1}.

Результаты измерений рекомендуется записывать в журнал (табл. 2).

X) При работе на приборе ФРА-4 никакой перестройки спектрометра при переходе от измерений J к измерениям $J_н$ не требуется.

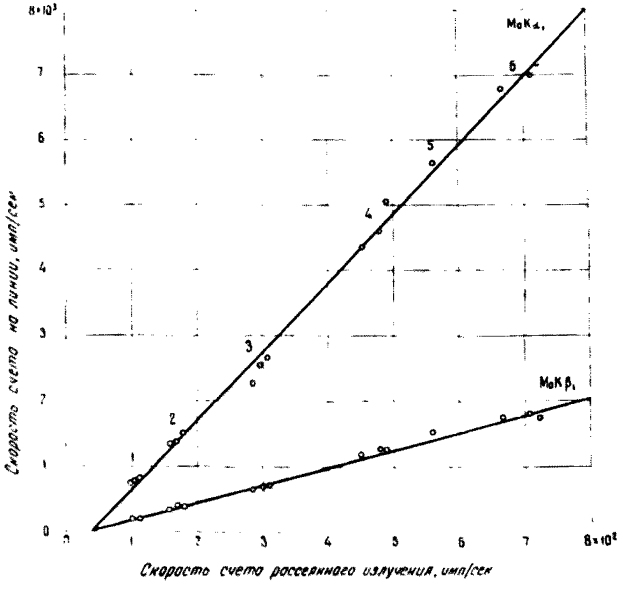


Рис.3. Зависимость между интенсивностью некогерентно рассеянной линии $K\alpha_1$ серебра и интенсивностью аналитических линий молибдена. Для построения графиков использовались искусственные смеси следующего состава:
1. Fe_2O_3 ; 2. 0,5 Fe_2O_3 + 0,5 MgO ; 3. $CaCO_3$;
4. SiO_2 ; 5. MgO ; 6. 0,5 MgO + 0,5 H_3BO_3;
7. 0,5 ZnO + 0,5 MgO. Во все смеси было введено постоянное количество (~0,5%) молибдена.

Таблица 2

Форма журнала

№ пор	№ проб	J λ =708 XE имп/сек: отдельные измерения	J λ =708 XE имп/сек: средн.	$J_н$ λ =583 XE имп/сек: отдельные измерения	$J_н$ λ =583 XE имп/сек: среднее	$J_ф$ имп/сек	$J_{K\alpha_1}$ имп/сек	C %

Техника безопасности

При работе с рентгеновской установкой необходимо руководствоваться правилами работы с рентгеновскими аппаратами[5].

При работе с радиоактивными пробами необходимо соблюдать правила и нормы работы с радиоактивными изотопами[6].

Литература

I. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. Госиздат физ.-мат. литературы. Москва, 1959г.

2. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства геологии СССР, М.,1968г.

3. Ленин С.С., Сериков И.В. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. СКБ.РА,вып. IУ, I6I, I969, Ленинград.

4. Либхафски Х.А. и др. Применение поглощения и испускания рентгеновских лучей. Металлургиздат, М.,I964.

5. Правила устройства и эксплуатации рентгеновских кабинетов и аппаратов, утв. Госсанинспекцией СССР II мая I96Iг. Справочник по технике безопасности и производственной санитарии,т. 3,Ленинград, I963г.

6. Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений при поисках и разведке полезных ископаемых. Госгеолтехиздат, Москва, I962г.

Сдано в печать I8.X.7Iг. Подписано к печати 26.XI.7Iг.
Л-82300 Заказ № 9I Тираж 400

Ротапринт ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
УП.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru