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

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

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 рентгеноспектральных 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 ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ 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 линии 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 стандарта [I]. 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:

$$C_x = K \frac{I_x - I_ф}{I_{Mo} - I_ф} \cdot C_{Mo} \qquad /I/$$

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.

$I_ф$ -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 К 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 занижаются 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, ниобий, 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 n % иттрия или стронция в пробе результаты определения циркония увеличиваются на 2 n % / 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 расхождения[2]

Содержание ZrO_2, %	Допустимые расхождения отн. %
I- 3	I0 - 5
0,I- I	20 - I0
0,05-0,I	40 - 20

Реактивы и материалы.

I. 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.

I. Рентгеновский спектрометр типа ФРС-2 /з-да Буревестник /.

2. Аналитические или торзионные весы с точностью взвешивания 0,2- 0,3% при навесках I00-I50 мг.

3. Гидравлический пресс типа "Школьный" мощностью I50 кг /см^2.

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; I,0; 5,0; I0; 30; 50; 70; 85; I00% 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 I-2 мл на I 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 I,0% / разбавляют соответствующим количеством

наполнителя приготовленную описанным способом смесь с боль - шим содержанием ZrO_2. Приготовлять 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 молиб - ден /. 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 $K\alpha_1$ молиб - дена.

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 применим 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 пере - мешивают в шаровой мельнице 11,25 г трехокиси молиб - дена / MoO_3 / и 281,25 г полистирола или 13,3 г молибденовокислого аммония $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}\ 4H_2O]$ 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 рентгенов - скую трубку вместе с держателем образцов на 4,5 см от кристаллов - анализаторов; во - вторых, гнездо для образцов в держателе проб расположить посредине 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 $K\alpha_1$-линию или $K\beta_1$ - линию циркония, другой - на $K\alpha_1$-линию молибдена.

По полученным данным можно построить калибровочный график, отложив по оси ординат отношения интенсивностей $K\alpha_1$ или $K\beta_1$ - линий циркония и $K\alpha_1$ - линии молибдена, по оси абсцисс - содержания ZrO_2 в искусственных смесях. Но, ввиду трудности точной настройки щелей каналов на максимум интенсивностей аналитических линий / из-за люфта кинемати - ческой 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 $K\alpha_1$ или $K\beta_1$ - линии циркония к интенсивности $K\alpha_1$ - линии молибдена, а эти отношения делят на отношения интенсивности $K\alpha_1$ или $K\beta_1$ - линии циркония к интенсивности $K\alpha_1$ - линии молибдена для образца , принятого за стандарт. Таким обра - зом, по оси ординат откладывают величины отношений

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

В качестве стандарта, характеризующего работу установки, используют искусственную или естественную пробу, содержащую $\sim 5\%$ ZrO_2.

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

При содержаниях ZrO_2 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 и 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 $K\alpha_1$-линии 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 K_{α_1} или K_{β_1} циркония и K_{α_1} 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 K_{α_1} или K_{β_1} -линии циркония к интенсивности K_{α_1} - 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% ZrO_2 / предварительно измеряют интенсивность фона и вычитают эту величину из величины интенсивности K_{α_1} или K_{β_1} -линии циркония / для K_{α_1} - 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:

$$\% ZrO_2 = K \frac{J_{K_{\alpha_1} Zr} - J_{\Phi}}{J_{K_{\alpha_1} Mo}} \qquad / 2 /$$

где $J_{K_{\alpha_1} Zr}$ - суммарная интенсивность K_{α_1} - линии циркония и фона

$J_{K_{\alpha_1} Zr}$ - то же для молибдена

J_{Φ} - 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.

$$K = \left(\frac{J_{K_{\alpha_1}} Mo}{J_{K_{\alpha_1}} Z_2 - J_{\varphi}} \right) \cdot C_{ст} \qquad /3/$$

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

$$K = \left(\frac{J_{K_{\alpha_1}} Mo}{J_{K_{\beta_1}} Z_2 - J_{\varphi}} \right) \cdot C_{ст}$$

Литература

I. 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/Х-68г.
Л52266 Заказ № 80 Тираж 400

Опытно-экспериментальное предприятие 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