МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим методам

РЕНТГЕНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

ИНСТРУКЦИЯ № 74-РС

НИОБИЙ

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.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 74-РС рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб – III категория.

(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

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Рентгено-спектральные методы
Инструкция № 74-РС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1968 г.

Инструкция № 74-РС рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 11 от 27 июня 1967г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 января 1968 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ [x)]

Сущность метода

Рентгеноспектральный флуоресцентный метод определения ниобия 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. Интенсивность спектральных линий флуоресцентного спектра ниобия в первом приближении пропорциональна его содержанию. Однако интенсивность линий зависит не только от концентрации ниобия, но и от других факторов, в частности, от общего химического состава анализируемых проб. Поэтому для исключения влияния состава проб и других факторов на результаты количественного определения используют ряд приемов, которые в основном сводятся к двум - к способу внутреннего стандарта и к способу внешнего стандарта.

В предлагаемой методике для исключения влияния состава пробы применяется способ внутреннего стандарта [1]. Сущность

---

x) Внесена в НСАМ рентгеноспектральной лабораторией ВИМСа, 1967г.

этого способа анализа заключается в следующем: во все анализируемые и эталонные пробы добавляют одинаковое количество другого элемента (молибдена), не содержащегося в пробе. Интенсивность аналитической линии ниобия и интенсивность линии введенного молибдена (внутреннего стандарта) одинаковым образом зависят от состава анализируемой пробы. Отношение же интенсивностей линий обоих элементов при данных экспериментальных условиях зависит только от содержания ниобия в пробе. Определив интенсивности аналитических линий, соответствующих ниобию и введенному в пробу молибдену (стандарту), и зная количество молибдена, можно рассчитать содержание ниобия по формуле:

$$C_X = K \frac{I_X - I_\Phi}{I_{ст} - I_\Phi} \cdot C_{ст} \qquad (I)$$

где: C_X – искомое содержание ниобия, %

$C_{ст}$ – содержание введенного молибдена, % к навеске пробы

I_X – интенсивность аналитической линии ниобия

$I_{ст}$ – интенсивность аналитической линии введенного молибдена

I_Φ – интенсивность рассеянного излучения фона

K – коэффициент, зависящий от условий эксперимента. При содержании ниобия порядка 1% и меньше величина K постоянна, при содержании ниобия больше 1% – несколько изменяется.

На практике для определения больших содержаний ниобия обычно пользуются калибровочным графиком, построенным по результатам измерений серии эталонных образцов; для определения малых содержаний пользуются графиком или формулой (2).

Настоящая методика предназначена для определения ниобия в породах, рудах, минералах и концентратах при содержании Nb_2O_5 от 0,005% до десятков процентов и при содержании молибдена менее 0,1%. При наличии бо́льших количеств молибдена в пробе следует выбрать другой подходящий элемент в качестве внутреннего стандарта, например, цирконий, если его содержание в пробе не превышает 0,1%.

Иттрий и уран мешают определению ниобия, если содержание иттрия превышает 0,5%, а урана 1,5%.

Допустимые расхождения [2]

Содержание Nb_2O_5,%	Допустимые расхождения, отн.%
Выше 10	5
1,0 - 10	15 - 8
0,05 - 1,0	20 - 15
0,02 - 0,05	30 - 20
0,005 -0,02	50 - 30

Реактивы и материалы

1. Окись молибдена или другое его химическое соединение, устойчивое при 50-70°С при атмосферном давлении.

2. Пятиокись ниобия х.ч. или образцы проб с различным надежно установленным содержанием Nb_2O_5

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/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 пятиокиси ниобия с каким-либо наполнителем (напр., кварцем), содержащие 0,5; 1,0; 5,0; 10; 30; 50; 70; 85; 100% пятиокиси ниобия. Например, чтобы получить смесь, содержащую 70% Nb_2O_5, помещают в ступку 7,0 г Nb_2O_5 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. Перемешивание заканчивают после 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 Nb_2O_5 (напр., 0,5 или 1,0%) разбавляют соответствующим количеством наполнителя приготовленную описанным способом смесь с большим содержанием Nb_2O_5. Приготовлять смеси с малым содержанием непосредственно из чистой пятиокиси не рекомендуется,

так как такое малое количество ее трудно точно взвесить 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 300 мг, добавляют такое же количество смеси полистирола с молибденом и тщательно перемешивают в ступке [xxx]. Полученную смесь брикетируют в форме таблеток диаметром 25 мм прессованием в специальной прессформе.

Серию приготовленных таблеток (по 3-5 штук из каждой смеси) закладывают в спектрометр и измеряют интенсивности аналитических линий K_{α_1} ниобия и молибдена.

В спектрометре ФРС-2 имеются два канала. Один из каналов служит монитором, посредством другого измеряют интенсивность излучения от анализируемых проб. При таком использовании каналов спектрометр применим для работы по способу внешнего стандарта.

Для того, чтобы использовать спектрометр как двухканальный (что особенно удобно при анализе по способу внутрен-

x) Искусственные смеси можно заменить пробами с надежно установленным содержанием Nb_2O_5.

xx) Для приготовления 300 г смеси тщательно перемешивают в шаровой мельнице 11,25 г трехокиси молибдена (MoO_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, например, электровибрационные.

него 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 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 К α_1 -линию ниобия, другой - на К α_1 -линию молибдена.

По полученным данным можно построить калибровочный график, отложив по оси ординат отношения интенсивностей К α_1-линий ниобия и молибдена, по оси абсцисс - содержания Nb_2O_5 в искусственных смесях. Но, ввиду трудности точной настройки щелей каналов на максимум интенсивностей аналитических линий (при периодической проверке), 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 α_1 - линии ниобия к интенсивности К α_1-линии молибдена, а эти отношения делят на отношения интенсивности К α_1-линии ниобия к К α_1-линии молибдена для образца, принятого за стандарт, то есть откладывают по оси ординат величины отношений $\left(\frac{J_{K\alpha_1\,Nb}}{J_{K\alpha_1\,Mo}}\right) : \left(\frac{J_{K\alpha_1\,Nb}}{J_{K\alpha_1\,Mo}}\right)_{ст}$

В качестве стандарта, характеризующего работу установки, используют искусственную или естественную пробу, содержащую ~ 5% Nb_2O_5. Таблетки из стандартной пробы должны быть особенно тщательно приготовлены, так как ими пользуются в дальнейшем при выполнении анализов.

При содержаниях Nb_2O_5 1% и меньше следует измерить интенсивность излучения фона для ниобия [x], вычесть ее из величины интенсивности линии ниобия и построить другой график, аналогичный первому (при этом для линий молибдена интенсивность фона не вычитают).

При содержаниях ниобия больше 1% 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 пятиокиси ниобия в пробах.

Ход анализа

Все поступающие на анализ пробы делят на две группы по ожидаемой концентрации ниобия. К первой группе должны быть отнесены пробы, в которых предполагается более 1% пятиокиси ниобия, ко второй группе - с меньшим содержанием.

К навеске 300 мг пробы, истертой не менее чем до 200 меш, добавляют 300 мг смеси полистирола с молибденом, тщательно перемешивают и брикетируют прессованием.

Для установления теплового режима установку включают примерно за 30 минут до начала измерений. Затем устанавливают режим ее работы, для чего измеряют интенсивности K_α-линий ниобия и молибдена стандартной таблетки. Если измеренные интенсивности окажутся приблизительно такой же величины

x) Интенсивность фона измеряют на длине волны 736 ХЕ, пользуясь шкалой прибора.

(± 10-20%), какая наблюдалась при построении графиков, то в спектрометр закладывают пробы (таблетки) и измеряют интенсивности аналитических линий К α_1 ниобия и 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 1% пятиокиси ниобия) интенсивность фона не измеряют, так как она мала по сравнению с интенсивностью Кα_1-линии ниобия. По полученным данным находят отношение интенсивности Кα_1-линии ниобия к интенсивности Кα_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 (после измерения серии проб). По этим данным, пользуясь соответствующим графиком, определяют содержание пятиокиси ниобия в пробе.

При определении ниобия в пробах второй группы (меньше 1%) предварительно измеряют интенсивность фона и вычитают эту величину из величины интенсивности Кα_1-линии ниобия (для Кα_1-линии молибдена фон не измеряют и не вычитают).

Содержание пятиокиси ниобия в пробах второй группы рассчитывают либо графическим путем, либо по формуле:

$$\% Nb_2O_5 = K \frac{J_{K\alpha_1 Nb} - J_{\Phi}}{J_{K\alpha_1 Mo}} \qquad (2)$$

где:

$J_{K\alpha_1 Nb}$ – суммарная интенсивность K_{α_1} -линии ниобия и фона

$J_{K\alpha_1 Mo}$ – то же для молибдена

J_{ϕ} – интенсивность фона для линии ниобия

K – коэффициент пропорциональности, рассчитанный как средняя величина из результатов 2-3 измерений нескольких таблеток из смеси, принятой за стандарт.

$$K=\left(\frac{J_{K\alpha_1 Mo}}{J_{K\alpha_1 Nb}-J_{\phi}}\right)_{cm}\cdot C_{cm}$$

$C_{ст}$ – содержание пятиокиси ниобия в стандартной пробе,%.

Для пересчета содержания Nb_2O_5 на металлический ниобий полученный результат умножают на 0,70.

Литература

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

2. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН, СССР, 1960г.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Н.А.Плотникова

Сдано в печать 30/1-68г. Подписано к печ. 29/Ш-68г.
Л53264 Заказ 10 Уч.изд.л.0,5 Тираж 320

Москва, Старомонетный пер.,29. ОНП 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
УII.	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.	
УIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru