МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

НСАМ

Научный совет
по аналитическим методам

Фазовый анализ
Инструкция № 249-Ф

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛЮОРИТА, БАРИТА, БАРИТОЦЕЛЕСТИНА, СТРОНЦИАНИТА, ГЕТИТА

Отраслевая методика

Москва
1987

gost.e-ecolog.ru

№ 249-Ф

РАЗРАБОТАНА: Комплексной экспедицией ВИМСа

ИСПОЛНИТЕЛИ: В.С.Бровкина, А.А.Бровкин, А.А.Кистанов

ПРЕДСТАВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ: Научным советом по аналитическим методам при ВИМСе (протокол № 49 от II.X.86)

Председатель НСАМ — Г.В.Остроумов

Председатель секции фазовых методов — Г.А.Сидоренко

Ученый секретарь НСАМ — Р.С.Фридман

УТВЕРЖДЕНА: Всесоюзным научно-исследовательским институтом минерального сырья 06.IO.87.

Зам.директора — Г.В.Остроумов

СОГЛАСОВАНА: Зам.начальника Технического Управления Мингео СССР — И.И.Малков

Редактор Р.С.Фридман

Инструкция составлена и аттестована в соответствии с ОСТ 41-08-205-81 "Управление качеством аналитической работы. Порядок и содержание работы по аттестации методик количественного анализа минерального сырья".

№ 249-Ф

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛЮОРИТА, БАРИТА, БАРИТОЦЕЛЕСТИНА, СТРОНЦИАНИТА, ГЕТИТА

Назначение и область применения методики

Методика предназначена для количественного определения флюорита, барита, баритоцелестина состава $Ba_{0,36}Sr_{0,64}SO_4$ и стронцианита, гетита, а также полуколичественного определения гематита, сидерита, анкерита и пирита в горных породах, рудах и продуктах их обогащения.

Методика разработана и апробирована на редкоземельных фтор-стронций-барий-железных рудах. Изучено около 350 образцов преимущественно из руд окисленных типов. Основными минералами этого типа руд являются: минералы железа (гетит, гематит), составляющие в сумме более 50%; сульфаты бария и стронция (20-22%), образующие изоморфный ряд барит-целестин; флюорит (10-12%); бастнезит и стронцианит (по 2-3% каждого).

В первичных рудах сохранились неизмененными минералы железа - сидерит, анкерит и пирит. В этих рудах широко развит стронцианит (до 13%).

Интервал количественно определяемых содержаний составляет: флюорита - от 1 до 98%, барита, стронцианита, баритоцелестина - от 1 до 30%[x]; гетита - от 1 до 20%[x]. Воспроизводимость результатов для минералов, определяемых количественно, составляет 4-6% отн. при содержаниях более 10% и 8,5-14,5% при содержаниях от 1 до 10%.

x) Для больших содержаний метрологическая оценка не выполнялась.

Сущность методики

Методика основана на известной зависимости интенсивности отражений дифрагирующих фаз от их содержания. При применении метода внутреннего стандарта эта зависимость выражается формулой:

$$C_i = \frac{C_к}{\mathcal{K}_i \cdot (100 - C_{ст})} \cdot \frac{100}{} \cdot \frac{J_i}{J_{ст}} = K_i \frac{J_i}{J_{ст}} \qquad (I)$$

где J_i и $J_{ст}$ – интенсивности аналитических отражений i-го минерала и стандарта (корунда);

C_i и $C_{ст}$ – содержание i-го минерала и стандарта (корунда), в анализируемой пробе, %;

$\mathcal{K}_i$ – унифицированный коэффициент, не зависящий от содержания корунда в анализируемой навеске;

K_i – пересчетный корундовый коэффициент для перехода от отношения интенсивностей ($J_i / J_{ст}$) к содержанию определяемого минерала.

Величину K_i (или $\mathcal{K}_i$) находили путем многократного анализа искусственных смесей, состав которых указан в табл.1. Для приготовления смесей использовались чистые минералы, выделенные из исходной руды (в некоторые смеси был введен искусственный флюорит, что практически не повлияло на полученные пересчетные коэффициенты). В качестве внутреннего стандарта использовали порошок корунда партии № 20.

Как в смеси, так и в анализируемые пробы добавляли 25% корунда ($C_{ст}$=25%). Основной аналитической линией корунда служило отражение II3 (d =2,086Å), но если в пробе присутствовало большое количество стронцианита и баритоцелестина (>10%), то в качестве основной использовалась линия I04 (d =2,552Å). Интенсивности этих отражений корунда близки (I00 и 90), что позволяет в случае наложения линий других фаз использовать то отражение, в котором нет наложений или они незначительны.

Аналитические параметры, рекомендуемые для количественного определения рассматриваемых минералов, представлены в табл.2.

Таблица I

Состав искусственных смесей (%) для получения пересчетных корундовых коэффициентов (K_i)

№№ пп	Гетит	Гематит	Флюорит	Барит	Барито-целестин	Стронцианит	Бастнезит	Целестин	Кварц	Сидерит	Анкерит	Пирит
1.	25	25	25	I5					I0			
2.	40	30	I0	5			I5					
3.			I5	50	20	I5						
4.			5	50	30	I5						
5.			70			I5		I5				
6.		20	50				30					
7.			22						8,5	35	22,5	I2
8.			35						40	I5		I0

Таблица 2

Аналитические параметры, рекомендуемые для количественного и полуколичественного определения минералов методом внутреннего стандарта

Категория анализа	Минерал	Аналитическое отражение hkl	d_{hkl}, Å	n	Порог обнар. C_i (%)	K_i	α_i	d (Å) корунда
Количественный	Флюорит	III	3,15	4	0,5	9,8	3,40	2,08
		220	1,931	4	0,5	18,0	2,56	2,08
	Барит	III	3,90	4	2,0	60,0	0,56	2,08
		211	3,10	4	1,0	27,5	1,21	2,08
	Баритоцелестин[x]	211	3,23	6	1,0	37,25	0,89	2,55
			3,03	4	2,0	33,0	1,01	2,55
	Стронцианит	III	3,53	4	1,0	12,55	2,66	2,55
	Гетит	020	4,98	4	2,0	54,2	0,615	2,08
		110	4,18	4	0,5	13,0	2,56	2,08
	Гематит	012	3,66	4	1,0	40,0	0,83	2,08
		040	1,48	6	1,0	70,2	0,47	2,08
Приближенно-количественный	Сидерит	104	2,79	4	1,0	5,6	5,95	2,08
		110	2,35	4	2,0	123,6	0,25	2,08
	Анкерит	104	2,90	4	0,5	0,9	37,04	2,08
		113	2,20	4	1,0	37,7	0,884	2,08
	Пирит	100	1,65	6	0,5	14,5	2,298	2,08
	Бастнезит		2,88	4		1,0	33,33	2,08

x) Состав баритоцелестина отвечает формуле $Ba_{0,36}Sr_{0,64}SO_4$. Состав баритоцелестина можно определить по диаграмме состав–свойство[3].

Аппаратура и принадлежности

1. Дифрактометр ДРОН-УМ1 или любой тип ДРОН с регистрацией спектра в режиме дискретного сканирования.

2. Рентгеновская трубка мощностью не менее 1,5 кВт с кобальтовым или медным анодом.

3.Истиратель типа "ИВ-Микро".

4.Внутренний стандарт в виде порошка корунда (α-Al_2O_3) партии № 20, поставляемый КЭ ВИМСа (или другой в известным переходным коэффициентом от партии № 20).

5.Делитель Джонса.

6.Агатовая ступка.

7.Торзионные весы с точностью взвешивания ±0,1 мг.

8.Бытовой вентилятор с подогреванием воздуха для сушки сосудов истирателя.

9.Пришлифованная стеклянная пластина размером 75х25х4мм для уплотнения измельченного материала пробы в стандартной кварцевой кювете.

10.Программа типа "Фаза"[8] с ЭВМ (М-6000) для автоматизированной обработки дифракционных спектров, зарегистрированных на перфоленте, или программа типа "НОРД-4" (см.Приложение) для аппаратурного комплекса ДРОН-УМ1 "Искра-1256". При отсутствии этой аппаратуры можно использовать микрокалькулятор для обработки данных цифропечати.

Реактивы и материалы

1.Вазелин.

2.Вата.

3.Спирт.

Подготовка и выполнение анализа

1.Качественный анализ проб

К поступающим на анализ пробам должно быть приложено качественное оптико-минералогическое или петрографическое описание. Перед рентгенографическим анализом для всех проб должен быть выполнен тщательный качественный фазовый анализ, после которого выбирают аналитические отражения определяемых минералов и корунда. Для минералов ряда барит-целестин должен быть определен их состав. Если в минерале соотношение Ba : Sr будет отличаться от состава $Ba_{0,36}Sr_{0,64}SO_4$ более чем на 5 мол%, необходимо экспериментально определить пересчетный корундовый коэффициент.

2.Подготовка проб

Прием проб на анализ, приготовление аналитической навески, наполнение кюветы выполняются стандартно по унифицированной схеме[9]. Если на анализ поступают пробы с крупным размером частиц (> 0,I5 мм), их предварительно измельчают и пропускают через сито 0,I5 мм. Зерна, не прошедшие через сита, измельчают и смешивают с корундом в виброистирателе "ИВ-Микро" в течение I0 мин. Если на анализ поступает сильно измельченная проба (шламы и т.п.), продолжительность размола и смешивания сокращают (например, для шламов до 3-5 мин.).

3.Условия регистрации дифракционного спектра

Подготовленную кювету с пробой помещают в гнездо приставки ГП-4. На рентгеновской трубке устанавливают оптимальный режим - 30 кВ и 40 мА. Для оптимального разрешения линий в горизонтальной плоскости гониометра ГУР-5 или ГУР-8 рекомендуется ширина щелей δ_1 =I,0 мм, δ_2 =I,0 мм, δ_3 =0,25 мм. Вертикальную расходимость пучка необходимо ограничить двумя щелями Соллера с углом расходимости 2,5°.

Устанавливают следующие параметры съемки спектра в режиме дискретного сканирования: шаг сканирования - 0,05°; экспозиция - 2 сек.; транспортная скорость - 4 град/мин. При этих условиях средняя скорость съемки спектра (2θ) на ленту перфоратора составляет I град/мин., на цифропечать - 0,7 град/мин. Параллельно цифровой записи спектр всегда записывается на диаграммную ленту потенциометров. Такая запись при указанных параметрах съемки практически не отличается от обычной записи в непрерывном режиме и используется для качественного фазового анализа и визуальной оценки содержания минералов.

4.Первичная обработка спектра по диаграммной ленте и цифропечати

Спектр, зарегистрированный в режиме дискретного сканирования на диаграммной ленте и цифропечати, подлежит первичной обработке. Данные, полученные при обработке, служат основой для вычисления результатов анализа с помощью электрон-

ных микрокалькуляторов и для проверки результатов автоматизированной обработки спектра с помощью ЭВМ.

Методика первичной обработки спектра подробно изложена в Методических указаниях НСАМ[9] и в инструкции НСАМ № 225-Ф[8].

5. Автоматизированная регистрация и обработка спектра по программе "НОРД-4" на аппаратурном комплексе ДРОН-УМ1 - "ИСКРА-1256"

Программа "НОРД-4" предназначена для управления комплектом аппарата ДРОН-УМ1 с процессором интерпретирующим "Искра-1256" (ОЗУ-4 кбт), регистрации и обработки спектра для РКФА методом внутреннего стандарта.

Спектр регистрируют на диаграммной ленте потенциометра и на выводном устройстве цифропечати " Robotron 1154" в режиме дискретного сканирования с шагом, экспозицией и транспортной скоростью, заданными оператором. Строчка цифропечати содержит 20 значений интенсивности, что отвечает одному градусу при величине шага $0{,}05^{0}$.

В процессе регистрации решаются все задачи обработки спектра: оценка фона, выделение и определение положения и интенсивности дифракционных пиков, выбор из них аналитических отражений, по которым определяется содержание минерала. Для всех выбранных пиков вычисляют интегральные интенсивности, а для аналитических отражений определяют также суммарную интенсивность по " n " шагам в области максимума.

Алгоритм программы и инструкция для оператора изложены в Приложении. Исходные данные для программы содержатся в информационном массиве, составляемом для каждого типа анализируемых проб. В массив вносят аналитические отражения в порядке уменьшения межплоскостных расстояний. Для каждого отражения указывают пересчетный коэффициент по внутреннему стандарту (корунду) и способ[x] определения интенсивности. В табл.3 приведен информационный массив для РКФА проб рассматриваемого здесь типа минеральной ассоциации.

---

x) Способ "1" - определение инетнсивности по числу шагов.
Способ "0" - интегральная интенсивность.
Способ "2" - определение инетенсивности в области спектра от $\theta_{нач.}$ до $\theta_{кон.}$.

Таблица 3

Информационный массив для обработки дифракционных спектров редкоземельных фтор-стронций-барий-железных руд с помощью программы "Норд-4" на аппаратуре ДРОН-УМ1-"Искра-1256"

№№ пп	Межплоскостные расстояния d, Å	Пересчетный коэффициент K_i	Способ определения интенсивности	Число шагов n	Минерал и индекс отражающей плоскости
1.	10,1	12,82	1	21	Мусковит,001
2.	4,26	28,72	1	4	Кварц, 100
3.	4,18	13,0	1	4	Гетит,020
4.	3,90	60,0	1	4	Барит, 111
5.	3,66	40,0	1	4	Гематит, 011
6.	3,54	12,55	1	4	Стронцианит,111
7.	3,34	6,13	1	4	Кварц,101
8.	3,25	37,25	1	6	Баритоцелестин
9.	3,15	9,78	1	4	Флюорит, 111
10.	3,10	27,53	1	4	Барит, 211
11.	3,08	33,0	1	4	Баритоцелестин, 211
12.	2,90	9,9	1	4	Анкерит, 104
13.	2,88	29,75	1	4	Бастнезит
14.	2,79	5,6	1	4	Сидерит, 104
15.	2,55	1,0	1	4	Корунд
16.	1,931	15,23	1	4	Флюорит, 220
17.	1,633	14,45	1	6	Пирит, 100
18.	1,480	70,25	1	6	Гематит, 040

Информационный массив может быть записан на магнитную ленту под любым номером от 1 до 255. По запросу с дисплея ЭВМ записываются также интервалы углов, в которых спектр регистрируется и обрабатывается или сканируется с транспортной скоростью при выключенном рентгеновском пучке. Величина интервала регистрации спектра должна быть кратной целому числу градусов и составлять не менее трех градусов.

Первые результаты обработки спектра выдаются на печать после регистрации интервала в три градуса, в дальнейшем – после каждого градуса. В конце съемки на печать выдается информация, включающая величину фона в выбранной точке каждого градуса, и итоговая таблица результатов обработки заданных в массиве аналитических отражений. В качестве примера в табл.4 представлены результаты обработки спектра пробы рассматриваемого здесь типа руды на ЭВМ "Искра-1256" с помощью программы "НОРД-4" при транспортной скорости 16 градусов в минуту, шаге сканирования $0,05^{\circ}$ и экспозиции 2 сек. Спектр регистрируется со средней скоростью 0,9 градуса в минуту. Величина шага и экспозиция задаются по запросу с дисплея перед каждой съемкой спектра. Программа допускает повторное прохождение угловых интервалов регистрации спектра. При повторном прохождении пика внутреннего стандарта его значения усредняются перед выдачей итоговой таблицы результатов РКФА.

7. Особенности определения содержания минеральных фаз

При количественном определении отдельных минеральных фаз возникает ряд затруднений, вызываемых сложным составом комплексных фтор-стронций-барий-железных руд (в каждой пробе присутствует от 6 до 12 минералов), а именно, перекрытие большей части рентгеновских отражений определяемых минералов и ограниченная возможность выбора свободных от наложения пиков, что иногда не позволяет вычислить содержание минерала в пробе по результатам измерений интенсивности двух-трех аналитических линий. Мешающее наложение пиков, как и другие факторы (текстурированность, малая чувствительность), влияют на надежность определения по разным аналитическим отражениям, что необходимо учитывать при определении истинного содержания.

Содержание барита определяют по двум аналитическим линиям: III (d =3,90Å) и 2II (d =3,10Å). Обычно берут среднее из двух полученных результатов, но если в пробе содержится большое количество флюорита (> 25-30%), не следует использовать отражение 2II.

№ 249-Ф

Пример автоматизированной обработки дифракционного спектра с помощью программы "Норд-4"

№№ пп	Минерал и d = Å	2θ	Ki	h	Ji	Jф	C,%
I.	Вн.стр. 2,55	4I,I0	I,0	4	I982	608	-
2.	Слюда I0,I	I0,I7	I2,82	2I	620	7I4	4,0
3.	Кварц 4,26	24,26	28,72	4	4I5	694	6,0
4.	Гетит 4,I8	24,73	I3,0	4	I527	674	I0,0
5.	Барит 3,90	26,54	60,0	4	37I	625	II,I
6.	Гематит 3,66	28,3I	40,0	4	2927	653	2I,2
7.	Стронцианит 3,54	29,29	I2,55	4	II4	650	2,0
8.	Кварц 3,34	3I,09	6,I3	4	2302	644	7,I
9.	Баритоцелестин 3,23	32,I8	37,25	6	373	623	7,0
I0.	Флюорит 3,I5	33,02	9,78	4	4533	628	22,4
II.	Барит 3,I0	33,57	27,53	4	820	63I	II,4
I2.	Баритоцелестин 3,03	34,36	33,0	4	I44	627	2,4
I3.	Анкерит 2,90	35,96	9,9	4	33I	625	I,9
I4.	Бастнезит 2,88	36,2I	29,75	4	33I	625	5,0
I5.	Сидерит 2,79	37,43	5,6	4	85	62I	0,I
I6.	Флюорит I,93I	55,23	I5,23	4	2782	560	2I,4
I7.	Пирит I,633	66,48	I4,45	6	254	540	I,8
I8.	Гематит I,480	74,43	70,25	6	542	540	I9,2

Результат анализа: флюорит: $\frac{22,4 + 2I,4}{2}$ =2I,9%

Гематит: $\frac{2I,2 + I9,2}{2}$ =20,2% Барит: $\frac{II,I + II,4}{2}$ =II,3%

Гетит I0,0% Кварц: $\frac{6,0 + 7,I}{2}$ =6,6%

Бастнезит 5,0% Слюда 4,0%

Стронцианит 2,0% Баритоцелестин 2,4%

Сидерит 0,I% Пирит I,8%

Сумма 85,3%x)

x)Примечание: В образце присутствует около I5% рентгеноаморфных гидроокислов железа ($Fe_2O_{3\,общ.}$ =44,0%)

Содержание баритоцелестина определяют количественно по отражениям с d=3,23Å и 3,03Å, но при большом содержании стронцианита (> 10%) предпочтительнее линия с d =3,23Å.

Содержание стронцианита определяют только по линии III (d =3,53Å), дающей хорошую воспроизводимость результатов.

Содержание флюорита определяют преимущественно по отражению 220 (d =1,93Å), но в пробах с большим содержанием барита (>25-30%) оно несколько завышается за счет небольшого вклада интенсивности слабой линии бария с d =1,932Å. В качестве дополнительного можно использовать отгражение III (d =3,15Å) , но воспроизводимость результатов по этому отражению хуже, чем для отражения 220.

Содержание гетита определяют преимущественно по отражению 110 (d =4,18Å) ввиду небольшой интенсивности линии 020 и наложения других фаз (слюда, бастнезит).

Гематит определяется в основном по линии 012 (d=3,66Å). Отражение 040 (d =1,48Å) служит контрольным, но оно часто дает завышенные результаты вследствие ориентационного эффекта.

Сидерит при небольших содержаниях определяется по отражению 104 (d =2,79Å), при средних (25-60%) - по отражениям 104 (d =2,79Å) и 110 (d =2,35Å). Полученные результаты усредняют. При содержании сидерита больше 60-70% предпочитают линию 110, так как отражение 104 вследствие влияния текстуры дает завышенные результаты (104-плоскость спайности).

Содержание анкерита определяют в основном по отражению 104 (d =2,90Å) ввиду частого наложения других фаз на линию 113 (d =2,20Å).

Если в пробах встречаются породообразующие минералы (слюда, кварц, полевые шпаты), их определяют по инструкции НСАМ № 225-Ф[8].

Численные значения показателей точности результатов анализа

В табл.5 приведены относительные среднеквадратические случайные погрешности ($\tilde{\delta}_{вт,г}$), вычисленные по данным внутрилабораторного контроля[5,6].

Таблица 5

Относительные среднеквадратические случайные погрешности

Минерал	:Интервал содержаний, %	: $\tilde{\sigma}_{вт.\%}$
Флюорит	I-9,9	8,6
	I0-29,9	6,5
	30-69,9	4,5
	70-97,9	2,3
Барит	I-9,9	I0,I
	I0-I9,9	6,6
	20-29,9	5,I
Баритоцелестин	I-9,9	I2,0
	I0-30	6,3
Стронцианит	I-9,9	II,0
	I0-30	4,9
Гетит	I-9,9	9,2
	I0-20	4,4
Гематит	I-9,9	I4,5
	I0-30	5,5
Сидерит	I-4,9	22,I
	I0-39,9	8,0
Анкерит	I-4,9	23,7
Пирит	I-4,9	24,4

Правильность определения содержания барита, баритоцелестина и стронцианита оценена путем сопоставления результатов определения бария и стронция рентгенорадиометрическим и рентгенографическим методами[I], флюорита - сопоставлением с химическим фазовым методом, гетита - с термографическим методом. При абсолютных содержаниях минералов в пробе более I0% межметодическое расхождение, как правило, не превышало I0% отн. и статистически было незначимо.

Общие требования для обеспечения точности результатов анализа

Необходимо строго соблюдать условия анализа, изложенные в инструкции. Весьма существенна стандартная подготовка пробы. Работа дифрактометра должна периодически проверяться[2] в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Техника безопасности

При работе с дифрактометром следует строго соблюдать правила техники безопасности[4] ОСП-72/80 и НРБ-76. При использовании высоковольтной аппаратуры необходимо придерживаться соответствующей инструкции[7].

Литература

1. Бровкин А.А., Бровкина В.С., Николаева Э.П. Рентгенографический количественный фазовый анализ комплексных руд. В сб. научных трудов ВИМСа "Рентгенографический анализ минерального сырья". М., 1985.

2. Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. М., Недра, 1974.

3. Николаева Э.П., Бровкин А.А., Барсук Н.Г., Дорошенко М.В., Лифиренко В.Е. Изучение минералов ряда барит-целестин из окисленных руд. В сб. "Рентгенографический анализ минерального сырья". М., 1982, с. 99-104.

4. Нормы радиационной безопасности (НРБ-76) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений (ОСП-72/80). М., Энергоиздат, 1981.

5. ОСТ 41-08-214-82 "Управление качеством аналитической работы. Оперативный лабораторный контроль воспроизводимости результатов количественных анализов минерального сырья".

6. ОСТ 41-08-205-81 "Управление качеством аналитической работы. Порядок и содержание работы по аттестации методик количественного анализа минерального сырья".

7. Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей. М. Атомиздат, 1974.

№ 249-Ф

8.Рентгенографическое количественное определение кварца, микроклина, альбита, мусковита в породах гранитоидного типа с автоматизированной обработкой спектров с помощью программы "Фаза" на ЭВМ. Инструкция НСАМ № 225-Ф, М.,ВИМС,1986.

9.Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) с использованием метода внутреннего стандарта.Методические указания НСАМ. М.,ВИМС, 1984.

Приложение

Обработка дифракционных спектров с помощью программы "НОРД-4"[x] на аппаратурном комплексе ДРОН-УМI - "Искра-I256"

Программа "НОРД-4" написана на языке процессора интерпретирующего "Искра-I256" с объемом оперативной памяти 4 кбайт и выводным устройством " Robotron -II54". Программа осуществляет управление работой дифрактометра, регистрацию и обработку спектра для количественного определения содержания минералов методом внутреннего стандарта. При составлении программ, отвечающих за управление работой дифрактометра и обмен информацией с ЭВМ, использовано математическое обеспечение "ПК ДРОН-УМI-"ИСКРА-I256".

I.Состав программы.

Программа работает в режиме диалога и,в соответствии с решаемыми задачами,состоит из следующих основных частей (подпрограмм):

I.I.Ввод информационного массива с клавиатуры или с магнитной ленты.

I.2.Сканирование или пропуск областей спектра согласно массиву, повторное сканирование.

I.3.Предварительное выделение участков фона с последующим их анализом и кусочно-непрерывной линейной апроксимацией фона.

I.4.Выделение пиков, расчет их интенсивности (интегральной, по " n " точкам в области максимума).

I.5.Выбор аналитических отражений среди выделенных пиков

---

x)Комплекс программ "НОРД", кроме описываемой ниже "Д4",включает также три следующие программы: I) "Д1" - для регистрации спектров в непрерывном режиме сканирования на ленту потенциометра; 2)"Д2" - для регистрации спектров в режиме дискретного сканирования с распечаткой интенсивностей на устройстве " Robotron II54" с заданным шагом и экспозицией; 3)"Д3" - для обработки дискретных спектров с заданием интервала углов для области фона и пиков.Листинги комплекса "НОРД" могут быть высланы заинтересованным организациям по их запросу в КЭ ВИМСа.

и вычисление их интенсивности в соответствии с информационным массивом.

I.6.Распечатка результатов определения фона, интенсивности и содержания минералов.

2.Описание алгоритмов подпрограмм

2.I.Состав информационного массива. Содержание массива представлено в приведенной выше таблице 3 инструкции, а также в разделе 3.3.

2.2.Ввод интервалов сканирования. Интервалы углов регистрации спектра задаются в массиве. Размер интервала должен быть равен целому числу градусов, начиная с трех.

2.3.Вычисление фона. Для каждого градуса предварительно измеряют все суммы интенсивностей по пяти рядом расположенным точкам (Ф). Положение средней точки из пяти, отвечающих минимальному значению, считается местом возможного фона Θ_j:

где Θ_j – целое значение градуса

$\Theta_j \in [\, j,\ j + 0{,}95\,]$

$$\Phi(\Theta_j) = \sum_{\Theta_j - 1}^{\Theta_j + 1} J(\Theta_j)/5 \qquad (2)$$

$\Phi(\Theta_j)$–возможное значение фона для j–го градуса.

Из всех возможных значений $\Phi(\Theta_j)$ за величину фона принимаются только те, для которых соблюдаются условия:

$$\frac{\Phi(\Theta_j) - \Phi(\Theta_{j0})}{\Theta_j - \Theta_{j0}} < F \cdot \sqrt{\Phi(\Theta_j)}\ , \text{ где} \qquad (3)$$

Θ_{j0} – положение предыдущего выбранного фона.

F – параметр определения фона, выбираемый аналитиком, обычно его выбирают 0,5–0,75.

Исключением является ситуация, когда до конца интервала сканирования не встретится участок, отвечающий условию (3). В этом случае в качестве участка фона оставляются те, у которых значение левой части условия (3) наименьшее.

2.4.Выделение пиков. Вследствие крайней ограниченности оперативной памяти, спектр сканирования не сглаживается.Рассматриваются последовательно по три значения интенсивности J_{i-1}, J, J_{i+1} .За возможное положение пиков принимаются точки

локальных максимумов. Условия локального максимума:

$$J_i > J_{i+1} \qquad (4)$$

Далее подсчитывают число точек на левом и правом склоне линии или пика. Условия принадлежности точки склона справа от максимума:

$$J_{i+1} < J_{i-1} \qquad (5)$$

Для последней точки на склоне должно выполняться условие:

$$J_i < J_{i-1} \qquad (6)$$

Точки на склоне, для которых не выполнено условие (6), считаются "гребнем", число их фиксируется, интерпретация остается за аналитиком. Такая же процедура происходит и слева от максимума.

Далее условие существования пика проверяют по двум критериям; на ширину и высоту.

Первое условие вычисляют по формуле:

$$n_{лев.} + n_{пр.} > k \qquad (7)$$

где $n_{лев.}$ –число точек слева от максимума

$n_{пр.}$ –число точек справа от максимума

k –параметр, выбирается аналитиком, обычно составляет $\geqslant 6$.

Высота пика (J_{max})должна отвечать обычному условию превышения над фоном (края пика):

$$\left(J_{max} - \frac{J_{лев.} - J_{пр.}}{2} \right) < S \cdot \sqrt{\frac{J_{лев.} + J_{пр}}{2}} \qquad (8)$$

где $J_{лев}$ и $J_{пр.}$ – интенсивности для последней точки слева и справа от пика соответственно.

S – параметр высоты пика, выбирается аналитиком, обычно составляет $\geqslant 2$.

Интегральную интенсивность пика вычисляют из выражения:

$$J = \sum_{i=i'}^{i''} J_i - \frac{J_{i'} + J_{i''}}{2} \qquad (9)$$

где i', i'' – номера крайних точек.

Максимальную по величине точку дифракционного пика θ_m находят с точностью шага сканирования ($0{,}05^{\circ}$). Уточненное по-

ложение максимума равно:

$$\theta_{ист} = \theta_m + \theta_m \frac{2J(\theta_m) - J(\theta_{m+1}) - J(\theta_{m-1}) - [J(\theta_{m+1}) - J(\theta_{m-1})]}{[J(\theta_m) - J(\theta_{m-1})] \cdot [J(\theta_m) - J(\theta_{m+1})]} [J(\theta_{m+1}) - J(\theta_{m-1})]. \quad (10)$$

2.5.Расчет интенсивности пиков согласно информационному массиву. После выделения и нахождения максимума пика (п.2.4) проверяют принадлежность его информационному массиву, то есть , для N -го пика с межплоскостным расстоянием d_N и углом θ (d_N) проверяют, попадает ли он в промежуток между началом ($\theta_{н.}$) и концом ($\theta_{кон.}$) выделенного пика. При способе определения интенсивности "0" (см.стр. 9) найденные значения $\theta_{max}, n_{пр}, n_{лев}, J_{инт.}$ вычисляются и запоминаются, при способе "I" считается и запоминается также сумма " n " наибольших интенсивностей в точках углового интервала между $\theta_{нач.}$ и $\theta_{кон.}$.При способе "2" суммируются интенсивности во всех точках сканирования, принадлежащих интервалу $[\theta_{н.}, \theta_{к.}]$, заданному в массиве, независимо от того, был ли в том месте обнаружен пик.

2.6.Расчет содержания минералов.

Концентрацию минерала, определяемую по N -му отражению, расчитывают по формуле:

$$C_N = K_N \frac{J_N - \Phi_N \cdot n_N}{J_{ст} - \Phi_{ст} \cdot n_{ст}},$$

где $J_N, \Phi_N, J_{ст.}, \Phi_{ст.}$ -значения интенсивности для N -го пика и его фона; то же для пика стандарта и его фона.

Фон (Φ) для отражения расчитывают по формуле:

$$\Phi = \Phi' + \frac{\Phi'' - \Phi'}{\theta'' - \theta'} \left(\frac{\theta_н + \theta_к}{2} - \theta \right),$$

где $\Phi', \theta', \Phi'', \theta''$ - значение фона и его положение слева и справа от отражения.

2.7.Распечатка результатов анализа.

В заключение выдаются на печать величина фона в выбранной точке каждого градуса (без учета фактора Р), интенсивности пика внутреннего стандарта и всех аналитических отражений с вычисленными концентрациями. Для контроля содержаний

выдаются также принятые значения фона с учетом фактора F.Пример выдачи результатов анализа приведен в табл.4 инструкции. Программа "НОРД-4" внедрена в производство в 1986 году.

3.Инструкция для оператора по эксплуатации программы "НОРД-4".

Перед использованием программы необходимо подготовить все блоки дифрактометра и ЭВМ"ИСКРА-1250" к работе, а после окончания работы программы их выключают в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

В процессе работы программы после каждого набора на клавиатуре ЭВМ операции, обозначенной символом < >,нажимают клавишу "пуск".

Данные вводят после появления на экране процессора запроса "?".

3.1.Ввод программы.

Подготовить магнитофонную кассету с программой для ввода в память ЭВМ.

Набрать оператор ВВОД П ("Д4").

3.2.Работа с программой.

Произвести команду <СЧЕТ>. На запрос с дисплея "ИК" "?" <№> - ввести номер массива, записанного на ленте.Если массив вводится с клавиатуры (см.пункт 3.3), то нужно ввести номер "0". При вводе массива с ленты перед вводом его номера нужно установить в ЭВМ кассету с записью массива. После ввода его на экране появляется запрос " T,F,S,K ", на который отвечают в следующем порядке: "?" - ввести время экспозиции <T>, обычно <2>.

На "?" ввести параметр выбора фона F, обычно<0,75>.

На "?" ввести критерий выбора высоты пика< S >, обычно <3>.

На "?" ввести критерий ширины пика в шагах<K>, обычно <6>.

На запрос "Уст.угол?" - установить на гониометре нужный угол, отвечающий началу съемки в массиве, нажать клавишу "ПУСК".

3.3.Ввод информационного массива.

На запрос " $N_{ИК.}, N_{ВН.СТ.}$ " отвечают присвоением "№", вводимого с клавиатуры массива <N> .

На "?" вводят порядковый номер линии внутреннего стандарта <$N_{лин.}$>. На запрос $N_{лин.}, d, \theta(d), K, PP, n, \theta_н$ отвечают набором межплоскостного расстояния аналитического отражения <d>, пересчетного коэффициента <K>, рода работы <PP>, количества точек в области максимума пика, положения начала пика <$\theta_н$> для PP =2. Аналитические отражения вводятся в порядке убывания величин " d ". При необходимости исправить набор для перехода к линии с номером N вместо набора какого-нибудь параметра вводят <$N_{зн}$>. Заканчивается набор вводом нуля вместо очередного <d>.

Число аналитических отражений не должно превышать 25.

При данной памяти в 4 кбайт программа расчитана на изменение угла сканирования от 5 до 79,95 градусов.

Запрос начинается с фазы интервал с θ =5° по θ =?. При ответе, например, <25> (этот интервал будет зарегистрирован) появится запрос "ин-л" с θ =26 по θ =?: При ответе, например, <343Н>, интервал с θ =26° по θ =34° будет пропущен при регистрации. Интервалы сканирования могут принимать только целые числа. Величина интервала должна быть не менее 3 градусов.

На запрос в общем случае "ин-л с $\theta = \theta'$ по $\theta = \theta$"?" если будет дан ответ $\theta'' < \theta'$, произойдет возврат к θ', и таким образом можно исправить набор.

3.4. Запись информационного массива на магнитную ленту (МЛ).

Установить МЛ в заданное положение. Набрать команду <ВЫВОД ("ИК", САОО,2)>.

3.5. Повторное прохождение интервала.

Нажать клавишу пользователя № 2 (П2), набрать команду "ПОВТОР С ГР.ПО". На первый запрос "?" ввести начало интервала <θ''>. На второй запрос "?" ввести конец интервала <θ''>. На запрос "О-Р, I-А?", если набрать <I>, произойдет автоматическое установление начального угла сканирования, и начнется работа программы. Если ввести <0>, то появится запрос "Уст.угол θ "?". В этом случае установить угол θ вручную и нажать клавишу "пуск". По завершении сканирования нажать клавишу пользователя № I. При повторном прохождении можно пройти

участки, не заданные в массиве, при этом массив откорректируется. При повторном прохождении пика внутреннего стандарта его значения будут усредняться.

3.6.Дополнения к действиям оператора.

При повторном анализе второй и последующих проб с тем же информационным массивом, введенным в оперативную память, необходимо набрать на клавиатуре команду <СЧЕТ 80>.

В случае нарушений работы отдельных блоков дифрактометра (выключение излучения рентгеновской трубки, перемещение гониометра и т.д.) и остановки работы программы с диагностикой ошибок, которые могут быть устранены, необходимы следующие действия оператора.

Нажать на клавишу пользователя № I4 (П14).

На экране загорится ":". После этого набрать оператор "0 = >И09". Затем нажать на клавишу пользователя № 2 (П2) и выполнить далее пункт 3.5.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х	№ I03-Х
№ 36-Х № 47-Х	№ I09-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
№ 95-ЯФ	№ I58-ЯФ
№ 69-Х	№ I63-Х
№ 78-Х	№ I74-Х
№ I02-С	№ I77-С
№ 54-Х	№ 229-Х

Классификация методов анализа минерального сырья по точности результатов (ОСТ 41-08-212-82)

Вид анализа	Категория точности анализа	Характеристика категории	Коэффициент Θ к допустимому среднеквадратическому отклонению	Запас точности метода анализа Z
Количественный анализ	I	Анализ, среднеквадратическое отклонение результатов которого должно быть в три раза меньше допустимого для методов III категории	0,33	$Z \geqslant 3$
	II	Анализ, среднеквадратическое отклонение результатов которого должно быть в два раза меньше допустимого для методов III категории	0,5	$2 \leqslant Z < 3$
	III	Анализ, среднеквадратическое отклонение результатов которого не должно превышать допустимых среднеквадратических отклонений	I	$I \leqslant Z < 2$
	IУ	Анализ, относительное среднеквадратическое отклонение результатов которого может превышать допустимое для методов III категории в два раза, но составлять не более 30%	2	$0,5 \leqslant Z < I$
Полуколичественный анализ	У	Анализ, относительное среднеквадратическое отклонение результатов которого больше 30%. Воспроизводимость определения не менее четырех цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%	-	-

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ТОЧНОСТИ ПОЛНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ (ОСТ 41-08-212-82)

I. Требования, предъявляемые к точности полного анализа горных пород и минералов при определении отдельных компонентов методами III категории:

сумма компонентов должна составлять 99,5±I,5%, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%;

сумма компонентов должна составлять 99,9±I,5%, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%.

2. Требования, предъявляемые к точности полного анализа горных пород и минералов с повышенной точностью при определении главных (более 5%) компонентов методами I и II категории, остальных компонентов - методами III категории:

сумма компонентов должна составлять 99,5±0,8%, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%;

сумма компонентов должна составлять 99,9±0,8%, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%.

gost.e-ecolog.ru