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



Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы
Инструкция № 194-ЯФ

МАРГАНЕЦ, ЖЕЛЕЗО, МЕДЬ, ЦИНК, МЫШЬЯК, РУБИДИЙ, СТРОНЦИЙ, ИТТРИЙ, ЦИРКОНИЙ, НИОБИЙ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ, СВИНЕЦ И ВИСМУТ

Москва
1982

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 ана 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 № 194-ЯФ

Согласовано
Зам. начальника
Технического управления
Мингео СССР
И.И.Малков

РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, ЦИНКА, МЫШЬЯКА, РУБИДИЯ, СТРОНЦИЯ, ИТТРИЯ, ЦИРКОНИЯ, НИОБИЯ, МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА, СВИНЦА И ВИСМУТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СПЕКТРОМЕТРА

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1982

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29 октября 1976 г. инструкция № 194-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб - III категория.

/Протокол № 36 от 14 января 1981 г./

Председатель НСАМ — Г.В.Остроумов

Председатель секции ядерно-физических методов — А.Л.Якубович

Ученый секретарь — Р.С.Фридман

Инструкция № 194-ЯФ рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 36 от 14.I.81) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I марта 1982г.

РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, ЦИНКА, МЫШЬЯКА, РУБИДИЯ, СТРОНЦИЯ, ИТТРИЯ, ЦИРКОНИЯ, НИОБИЯ, МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА, СВИНЦА И ВИСМУТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СПЕКТРОМЕТРА*)

Сущность метода

В методике флуоресцентного рентгенорадиометрического[4] определения четырнадцати элементов, разработанной С.М.Пржиялговским, Г.Н.Цамеряном и В.Е.Кованцевым, характеристическое излучение элементов возбуждается радиоизотопным источником ^{109}Cd /22,I кэВ/ и регистрируется многоканальным Si(Li)-полупроводниковым спектрометром.

Пробы измеряют в насыщенных слоях. В качестве аналитических линий для элементов с атомными номерами $Z \leqslant 42$ используют K_α - линии, для элементов с $Z > 72$ - L_β -линии.

Интенсивность аналитической линии i -го элемента (J_i) находят с учетом коэффициентов вкладов (a_i и b_i) некогерентно ($J^{НК}$) и когерентно ($J^{К}$) рассеянного излучения и коэффициентов наложения (k_{ij}) характеристического излучения других элементов (J_j) в участок спектра аналитической линии i -го элемента:

$$J_i = N_i - a_i J^{НК} - b_i J^{К} - \sum_{j \neq i} k_{ij} J_j , \qquad (I)$$

где N_i - суммарная интенсивность излучения, регистрируемого в участке спектра аналитической линии i -го элемента.

---

*) Внесено в НСАМ физико-технической лабораторией ВИМСа.

Интенсивности аналитических линий всех анализируемых элементов определяют, решая системы уравнений вида (I).

Влияние матричных эффектов исследуемых проб учитывают по интенсивности некогерентно рассеянного излучения и по найденным концентрациям элементов, края поглощения которых лежат в интервале энергий между аналитической линией определяемого элемента и первичным излучением. Если все определяемые элементы пронумеровать в порядке убывания энергий фотонов их аналитических линий, то концентрацию i-го элемента (C_i) можно найти из выражения:

$$C_i = \frac{J_i}{J^{НК}\cdot\tau - J_o^{НК}} \cdot \frac{M_p - (J^{НК}\cdot\tau - J_o^{НК})\cdot\sum_{j<i} M_{ij}\cdot C_j}{\frac{1}{\tau}\cdot K_i + M_{ii}\cdot J_i + \sum_{j>i} M'_{ij}\cdot J_j}, \qquad (2)$$

где K_i – постоянный коэффициент, определяемый по результатам анализа образца с известной концентрацией i-го элемента;

$J_o^{НК}$ – интенсивность некогерентно рассеянного излучения, не связанного с исследуемой пробой. Величину $J_o^{НК}$ определяют экспериментально;

τ – коэффициент для учета изменения интенсивности излучения источника в связи с его распадом $\tau = e^{0,00152\cdot t}$, где t – число дней, прошедших с момента определения величины $J_o^{НК}$;

M_p – величина, пропорциональная массовому коэффициенту некогерентного рассеяния излучения источника материалом исследуемой пробы. Значение M_p определяют по предварительно найденной зависимости $M_p = f(J^{НК}\cdot\tau - J_o^{НК})$;

C_j – концентрации элементов j ($j<i$) с краями поглощения, расположенными между аналитической линией элемента i и первичным излучением источника. Концентрации этих элементов находят перед расчетом концентрации i-го элемента;

J_j – интенсивности аналитических линий элементов j ($j>i$) с краями поглощения, расположенными между аналитической линией элемента i и первичным излучением источника;

M_{ij} и M'_{ij} – коэффициенты, определяемые экспериментально или рассчитываемые по известным значениям массовых коэффициентов поглощения

$$M_{ij} = \frac{(\mu_{ij}(\mu_{in}/(\mu_{in} - (\mu_{ij}}{1/a + (\mu_{in}/(\mu_{in}} \qquad (3)$$

$$M'_{ij} = M_{ij}\, \varepsilon_i/\varepsilon_j \qquad (4)$$

Здесь и в дальнейшем μ – массовый коэффициент поглощения излучения. Первый индекс указывает вид излучения (и – первичное излучение; i – аналитическая линия элемента i); второй индекс указывает поглотитель (j – поглощающий элемент; н – наполнитель пробы); $a = \sin\varphi/\sin\psi$, где φ и ψ – углы скольжения первичного и вторичного излучений к плоскости пробы; ε_i и ε_j – удельные интенсивности аналитических линий элементов i и j (имп. на I%).

При экспериментальном определении коэффициентов M_{ij} данным способом обработки результатов измерений учитывается не только изменение абсорбционных характеристик проб, но и эффекты матричного возбуждения.

Правильность результатов анализа зависит от наличия в исследуемой пробе элементов, мешающих определению. К мешающим могут относиться элементы как определяемые, так и не определяемые данной методикой. Влияние мешающего элемента на результаты анализа может быть обусловлено двумя причинами: отсутствием или недостаточной точностью учета вклада характеристического излучения мещающего элемента в участок спектра аналитической линии определяемого элемента или отсутствием учета матричных эффектов от элементов, определение которых не предусмотрено настоящей методикой, В табл. I указаны допустимые концентрации мешающих элементов или допустимые соотношения между концентрациями мешающего и определяемого элементов в исследуемых пробах. Присутствие мешающих элементов в указанных пределах вызывает относительную погрешность анализа не более 5%.

Мешающее влияние таких элементов, как кобальт, никель и др., определение которых не предусмотрено инструкцией,

№ I94-ЯФ

Таблица I

Допустимые концентрации мешающих элементов(%)
или допустимые соотношения между концентрациями
мешающего и определяемого элементов

Мешающие элементы	Определяемые элементы													
	Mo	Nb	Zr	Y	Sr	Rb	Bi	Pb	As	W	Zn	Cu	Fe	Mn
Ca													300	I5
Mn													I0	
Fe														37
Co														< 0,5%
Ni												I,2		< 0,5%
Cu											I9			
Zn										3		60		
Ga									0,7 ←		< 0,3%		→	
Ge									<0,3%	0,2	←	<0,3%	→	
Se							0,I	0,2	←		<0,2%		→	
Br						0,5	0,2	←		<0,2%			→	
Rb				8	260		3,I	40						
Sr			8	300		I50	I60	I40						
Y		I0			I20									
Zr	I3	270		I00										
Nb	340		II0											
Mo		80												
Ta									5	0,I	0,4	0,3		<0,2%
W									270		9	II		
Pb			470	30		240	I2		2					
Bi			95	II0		I5		5	5	I7				
Th	250	4,2	I,6	I7	50	4	0,I	0,4	←		<0,I%		→	
U	0,I5	0,4	I5	20	30	0,08	0,2	←			<0,I%		→	
Sn, Sb, Ba, Cs, ΣP3	←					<5%								→

можно существенно уменьшить, дополнительно измеряя интенсивность их характеристического излучения.

Для проб сложного состава максимальную допустимую концентрацию того или иного элемента определяют из следующего условия:

$$3,6C_{Mo} + 3,4C_{Nb} + 3,2C_{Zr} + 3,1C_{Y} + 2,8C_{Sr} + 2,6C_{Rb} + 4C_{Bi+Pb} + 1,9C_{As} + 2,9C_{W} + 1,5C_{Zn} + 1,4C_{Cu} + C_{Fe} + 0,9C_{Mn} \leqslant 0,6.$$

Методика рекомендуется для определения марганца, железа, меди, цинка, мышьяка, рубидия, стронция, иттрия, циркония, ниобия, молибдена, вольфрама, свинца и висмута в горных породах и рудах при их содержаниях, указанных в табл. 2.

Методику можно применить для определения более узкого круга элементов. Однако во всех случаях, когда в исследуемых пробах присутствуют элементы с K- или L -краями поглощения, расположенными между аналитической линией определяемого элемента и первичным излучением, для учета влияния вещественного состава необходимо определять концентрации этих элементов.

Методика проверена на стандартных образцах состава и на контрольных пробах, приготовленных на их основе.

В табл. 2 приведены допустимые расхождения между основными и повторными определениями элементов ($Д_{доп}$), экспериментально полученные расхождения ($Д_{эксп}$) и запас точности ($Z=\frac{Д_{доп}}{Д_{эксп}}$).

Реактивы и материалы

1. Химически чистые соединения (окислы, сульфиды и т.п.) Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, W, As, Pb, Bi, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Si, Al по 10 г.

2. Стандартные образцы состава или контрольные образцы с известными концентрациями определяемых элементов, по 10 г.

3. Поливиниловый спирт для приготовления проб в виде таблеток, 15 г на 1000 проб.

Таблица 2

Допустимые расхождения ($Д_{доп}$), фактические расхождения ($Д_{эксп}$) и запас точности (Z)

Элемент	Содержание, %	$Д_{доп}$, отн.%	$Д_{эксп}$, отн.%	Z
Молибден	0,005 - 0,049	69,3	26,3	2,6
	0,0005 - 0,00099	84	50,7	I,6
Ниобий	0,5 - I,99	23,6	7,8	3,0
	0,02 - 0,499	42,2	I4.4	2,9
	0,00I - 0,0099	8I,3	65,5	I,2
Цирконий	0,002 - 0,099	60,5	36,4	I,6
Иттрий	0,002 - 0,0099	84	29,I	2,8
Стронций	0,05 - 0,99	50,8	I8,4	2,7
	0,005 - 0,049	83	27	3,I
Рубидий	0,I - 0,499	45,I	I3,2	3,4
	0,02 - 0,099	64,6	23,2	2,8
	0,00I - 0,0I9	84	43,4	I,9
Мышьяк	I,0- 4,99	9,6	5,2	I,8
	0,05 - 0,99	26,6	25,2	I,I
	0,005 - 0,049	69,4	5I,8	I,3
Цинк	I,0 - 4,99	I6,2	I6,5	I,0
	0,2 - 0,99	28,9	2I,6	I,3
Медь	I,0 - 4,99	I2,I	II,7	I,0
	0,2 - 0,99	25,8	23,2	I,I
	0,02 - 0,I99	56,5	39,8	I,5
Железо	I0 - 59,99	3,8	3,9	I,0
	5,0 - 9,99	9,5	4,9	I,9
	2,0 - 4,99	I9,6	I6,5	I,2
	0,5 - I,99	33,3	29,I	I,I
	0,02 - 0,499	64,7	5I,5	I,3
Марганец	5,0 - 49,99	4,3	3,2	I,3
	I,0 - 4,99	8,7	8,2	I,I
	0,I - 0,499	26,9	29,6	0,9
Вольфрам	0,5 - 9,99	I9,9	8,I	2,5
	0,I - 0,499	30,9	I4,7	2,I
	0,0I - 0,099	52,4	28,8	I,8
Свинец	I,0 - 4,99	I6,4	II,9	I,4
	0,5 - 0,99	25,2	25,2	I,0
	0,I - 0,499	35,9	I8,5	I,9
Висмут	0,I - I,99	25,I	I6,5	I,5
	0,002 - 0,099	62,4	33,3	I,8

Аппаратура и оборудование

А. Выпускаемое промышленностью

1. Si[Li] - полупроводниковый спектрометр с многоканальным амплитудным анализатором импульсов с числом каналов≥256. Энергетическое разрешение спектрометра на линии 5,9 кэВ должно быть не хуже 300 эВ.

2. Радиоизотопный источник ^{109}Cd (1-4 шт) суммарной активностью (1-3).10^8 Бк (ТУ 95-457-77).

3. Весы аналитические.

4. Пресс гидравлический школьный до 250 кг/см^2 (завод Физприбор № 2).

4. ЭВМ типа Искра-1256 (или Искра 1250 с магнитным накопителем) или ЭВМ более высокого класса.

Б. Специально изготовляемое

1. Блок возбуждения для размещения радиоизотопных источников и исследуемой пробы (рис.1). Чтобы уменьшить рассеяние излучения конструкционным материалом, блок возбуждения изготовляют из металлического кадмия.

2. Тарелочки (20-30 шт) для порошковых проб (рис.1). Тарелочка состоит из двух плексигласовых колец, вставляемых одно в другое. Между кольцами натягивают тонкую конденсаторную бумагу или лавсановую пленку, образующую дно тарелочки. Внутренний диаметр тарелочки 34 мм, высота 10 мм.

Ход анализа

1. Подготовка пробы

Навеску истертой до 0,074 мм (-200 меш) пробы 8±0,1 г насыпают в плексигласовую тарелочку с дном из тонкой конденсаторной бумаги или лавсановой пленки. Тарелочку ставят на ровную плоскость и уплотняют порошок металлическим цилиндрическим вкладышем диаметром 33 мм. Для повторного использования тарелочки плексигласовые кольца разъединяют, промывают водой, высушивают и вставляют новое дно.

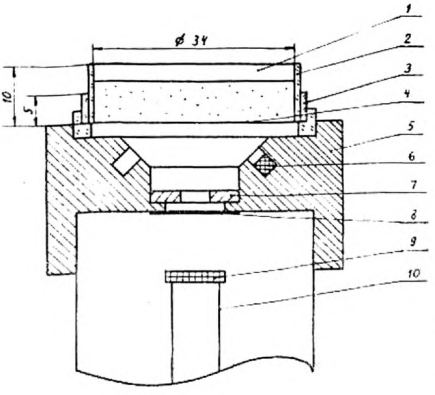

Рис.I. Блок возбуждения с детектором. I – тарелочка с пробой; 2 – внутреннее плексигласовое кольцо тарелочки; 3 – внешнее плексигласовое кольцо тарелочки; 4 – конденсаторная бумага; 5 – блок возбуждения, изготовленный из металлического кадмия; 6 – источник ^{109}Cd; 7 – сменный коллиматор из металлического кадмия; 8 – бериллиевое окно детектора; 9 – Si(Li)-детектор; I0 – хладопровод.

Пробу можно приготовить и в виде прессованной таблетки. В качестве связующего вещества применяют I,5%-ный раствор поливинилового спирта в дистиллированной воде. Навеску пробы 8±0,I г высыпают в агатовую ступку, добавляют 20–25 капель (80–I00 мг) раствора поливинилового спирта и в течение I – I,5 мин перемешивают до равномерного смачивания раствором всего материала пробы. Таблетку приготовляют в прессформе, представляющей собой полый цилиндр с внутренним диаметром 34 мм , в который вставляются два поршня. Пробу, смоченную раствором спирта, помещают в цилиндр между поршнями. Для лучшего отделения спрессованной таблетки от прессформы между материалом пробы и поршнями прокладывают кружочки из кальки. Прессформу с пробой устанавливают на I-2 мин под пресс при давлении I50–200 кг/см^2. Спрессованную таблетку вынимают из прессформы и высушивают в течение I5–20 мин в сушильном шкафу при I50^{0}C или при комнатной температуре в течение 3-4 час. Пробу в форме таблетки можно анализировать многократно.

2. Подготовка аппаратуры

Аппаратуру настраивают в соответствии с прилагаемой к ней инструкцией таким образом, чтобы полный амплитудный диапазон импульсов на входе многоканального анализатора соот-

ветствовал энергетическому интервалу регистрируемого излучения от 2 до 25 кэВ.

Для каждого определяемого элемента, а также для кальция, титана и хрома находят участок спектра, соответствующий фотопику аналитической линии данного элемента. Протяженность участка должна быть равна или в I,5 раза больше величины энергетического разрешения спектрометра. Границы участка, определяемые номерами каналов амплитудного анализатора импульсов, выбирают таким образом, чтобы они располагались приблизительно симметрично относительно максимума фотопика данного элемента. Положение максимумов фотопиков находят, регистрируя спектры излучения от проб, содержащих определяемые элементы.

Аналогичным образом находят участки спектра, соответствующие когерентно и некогерентно рассеянным излучениям. Протяженность участка спектра некогерентно рассеянного излучения должна в 2,5-3 раза превышать величину энергетического разрешения спектрометра. Постоянство энергетической шкалы спектрометра при регистрации спектров характеристического излучения элементов и в процессе анализа контролируют по положению максимума когерентно рассеянного излучения.

В зависимости от условий анализа подбирают коллиматор (рис. I), устраняющий возможность импульсных перегрузок спектрометра.

3. Выполнение измерений

Пробу в виде таблетки или насыпанную в тарелочку устанавливают в блок возбуждения (рис. I) и регистрируют спектр ее излучения с экспозицией 400 сек. В зависимости от применяемой аппаратуры и последующей обработки результатов измерений полученную информацию выводят в виде полного спектра или по выбранным участкам спектра, соответствующим аналитическим линиям элементов, а также некогерентно и когерентно рассеянному излучению.

4. Обработка результатов измерений

Интенсивности аналитических линий элементов определяют по выражению (I). Величины N_i , $J^{НК}$ и $J^{К}$ находят, суммируя числа импульсов, зарегистрированных в участках спектра, соответствующих аналитической линии i -го элемента и некогерентно и когерентно рассеянному излучению. При известных значениях коэффициентов a_i , b_i и k_{ij} (см. п.5 и 6) интенсивности аналитических линий всех определяемых элементов, а также кальция, титана и хрома находят,решая систему из I7 уравнений вида (I). Такую систему решают итерационным методом с числом приближений, равным 5.

Концентрации элементов по найденным интенсивностям их аналитических линий находят по выражению (2). При известных значениях $J_o^{НК}$, K_i, M_{ij} и M'_{ij} (см.п. 7-I0) концентрации элементов рассчитывают в указанной ниже последовательности.

Для каждой исследуемой пробы определяют величину M_p по предварительно найденной зависимости $M_p = f(J^{НК}\tau - J_o^{НК})$ (см. п. 8). Затем рассчитывают концентрацию элемента с наибольшей энергией фотонов характеристического излучения (Mo, i =I). С учетом найденной концентрации первого элемента (C_I) рассчитывают концентрацию следующего (в порядке убывания энергий фотонов характеристического излучения) элемента (Nb , i =2). Затем рассчитывают концентрацию третьего элемента (Zr , i =3) с учетом найденных концентраций первых двух элементов (C_I и C_2) и т.д.

При обработке результатов измерений следует учитывать, что некоторые коэффициенты наложения (k_{ij}) зависят от состава исследуемой пробы (см. п.6). Поэтому при анализе проб с резко различающимся составом результаты измерений обрабатывают в два этапа. Сначала находят приблизительные значения интенсивностей аналитических линий элементов с коэффициентами наложения, найденными по искусственным пробам (см. п.6), и предварительно рассчитывают концентрации элементов. Затем корректируют коэффициенты наложения (см. п. 6), повторно определяют интенсивности аналитических линий и окончательно рассчитывают концентрации элементов.

5. Определение коэффициентов вкладов (a_i и b_i) некогерентно и когерентно рассеянного излучения

Коэффициенты вклада когерентно рассеянного излучения в участки спектра аналитических линий элементов находят по результатам измерения спектра первичного излучения источника ^{109}Cd. Радиоизотопный источник вынимают из блока возбуждения и помещают в кадмиевый контейнер, в котором предварительно сделано отверстие диаметром 0,5–I мм. Контейнер устанавливают над окном детектора таким образом, чтобы излучение источника через отверстие в контейнере попадало на окно детектора. Для уменьшения импульсных загрузок спектрометра устанавливают соответствующий коллиматор излучения (рис. I).

Коэффициент вклада b_i определяют по отношению числа импульсов N_i, зарегистрированных в участке спектра аналитической линии элемента i, к числу импульсов $N_и$, зарегистрированных в участке спектра, соответствующего когерентно рассеянному излучению, то есть, $b_i = N_i / N_и$.

Коэффициенты вклада некогерентно рассеянного излучения определяют по результатам измерения спектра излучения от какого либо хорошо рассеивающего материала (например, плексигласа). Величину коэффициента вклада некогерентно рассеянного излучения в участок спектра аналитической линии элемента i (a_i) находят из выражения:

$$a_i = (N_i - b_i J^K) / J^{НК},$$

где: N_i, J^K и $J^{НК}$ – число импульсов, зарегистрированных в участках спектра, соответствующих аналитической линии i-го элемента и когерентно и некогерентно рассеянным излучениям.

Коэффициенты вкладов рассеянного излучения находят для всех определяемых элементов, а также для кальция, титана и хрома. Повторно определяют коэффициенты при изменении параметров спектрометра, а также при нарушении геометрических условий измерений (только коэффициент a_i).

6. Определение коэффициентов наложения K_{ij}

Коэффициенты наложения характеристического излучения элементов в участки спектра аналитических линий элементов $i(k_{ij})$ находят по результатам измерений спектров искусственных проб, содержащих элемент j и не содержащих элементов с атомными номерами $Z > 18$. В качестве таких проб можно использовать химически чистые соединения элементов или их смеси с каким либо разбавителем (SiO_2, Al_2O_3). При этом необходимо знать полный элементный состав каждой пробы.

Условия измерения спектров искусственных проб должны быть такими же, как и условия анализа. При высоких импульсных загрузках спектрометра устанавливают соответствующий коллиматор излучения (рис. I).

Значения коэффициентов K_{ij} находят из выражения:

$$K_{ij}=(N_i-a_i J^{HK}-b_i J^K)/(N_j-a_j J^{HK}-b_j J^K),$$

где: N_i и N_j – число импульсов, зарегистрированных в участках спектра аналитических линий элементов i и j;

a_j и b_j – коэффициенты вклада некогерентно и когерентно рассеянных излучений в участок спектра аналитической линии элемента j .

Коэффициенты наложения k_{ij} подразделяются на два вида: коэффициенты, обусловленные наложением аналитической линии элемента j, и коэффициенты, обусловленные наложением других линий характеристического излучения элемента j . Коэффициенты наложения первого вида не зависят от состава исследуемой пробы и при обработке результатов измерений не требуется их корректировать. Коэффициенты наложения второго вида зависят от состава исследуемой пробы, так как соотношения между интенсивностями различных линий характеристического излучения элемента при анализе в насыщенных слоях проб зависят от элементного состава пробы. Поэтому при обработке результатов измерений эти коэффициенты необходимо корректировать.

На величину коэффициента наложения второго вида особенно сильно влияет присутствие в исследуемой пробе элементов с краями поглощения, расположенными между аналитической и другими линиями характеристичекого излучения элемента j, дающими вклад в участок спектра элемента i.

В соответствии с принятой нумерацией элементов к коэффициентам наложения второго вида относятся: $k_{1,3}$, $k_{2,4}$, $k_{3,5}$, $k_{3,7}$, $k_{3,8}$, $k_{4,7}$, $k_{4,8}$, $k_{9,7}$, $k_{10,11}$, $k_{11,10}$, $k_{12,10}$, $k_{9,8}$, $k_{13,14}$. Эти коэффициенты уточняют по данным предварительного расчета концентраций определяемых элементов в исследуемой пробе. При этом можно учитывать влияние только тех элементов, присутствие которых наиболее сильно отражается на величине коэффициента наложения, а также элементов, встречающихся в исследуемых пробах в больших концентрациях.

Уточненное значение коэффициента наложения k'_{ij} для конкретных элементов ($i=n$, $j=m$) определяют из выражения:

$$K'_{n,m} = a_{n,m} \frac{\sum_i (\mu_{ni} + a(\mu_{mi}) C_i + (\mu_{in} + a(\mu_{mn})(1 - \sum_i C_i)}{\sum_i (\mu_{ni} + a(\mu^b_{mi}) C_i + (\mu_{in} + a(\mu^b_{mn})(1 - \sum_i C_i)} \qquad (5)$$

где: $(\mu_{mi}$ и $(\mu_{mn}$ – массовые коэффициенты поглощения аналитической линии элемента $j=m$ в элементе i и в наполнителе пробы;

$(\mu^b_{mi}$ и $(\mu^b_{mn}$ – массовые коэффициенты поглощения в элементе i и в наполнителе пробы линии "b" элемента $j=m$, дающей вклад в участок спектра аналитической линии элемента $i=n$;

$a_{n,m}$ – коэффициент, рассчитываемый по экспериментально найденному значению коэффициента наложения характеристического излучения элемента $j=m$ в участок спектра аналитической линии элемента $i=n$ для проб известного состава.

Так как состав наполнителя пробы в незначительной степени влияет на величину коэффициента наложения, то при расчетах коэффициента $K'_{n,m}$ берут значения массовых коэффициен-

тов поглощения $(\mu_{ин}$, $(\mu_{тн}$ и $(\mu^{b}_{тн}$, входящих в выражение (5), для среднего состава наполнителя исследуемых проб. При неизвестном составе исследуемых проб значения этих коэффициентов поглощения берут для наполнителя, соответствующего кремнию.

Повторно коэффициенты наложения K_{ij} определяют только при изменении спектрометрических параметров анализирующей аппаратуры.

7. Определение величины $J_o^{нк}$

Интенсивность некогерентно рассеянного излучения, не связанного с исследуемой пробой ($J_o^{нк}$), находят по результатам измерения спектра излучения без исследуемой пробы. Условия измерения спектра излучения без пробы должны быть такие же, как и при анализе исследуемых проб. Если пробы анализировались в тарелочках, то при измерении спектра излучения без пробы на место тарелочки устанавливают материал, используемый в качестве дна тарелочки (конденсаторную бумагу или лавсановую пленку). Число импульсов, зарегистрированное в участке спектра некогерентно рассеянного излучения, соответствует величине $J_o^{нк}$. Дату измерения спектра излучения без пробы принимают за начало временного отсчета при определении коэффициента " τ ", по которому учитывают изменение интенсивности излучения источника за счет его распада.

8. Нахождение зависимости $M_p = f(J^{нк}\tau - J_o^{нк})$

Зависимость $M_p = f(J^{нк}\tau - J_o^{нк})$ определяют расчетным путем, исходя из возможных вариаций элементного состава исследуемых проб. Для конкретного элементного состава пробы значения M_p и $(J^{нк}\tau - J_o^{нк})$ находят из выражений:

$$M_p = (\alpha(\mu_{иSiO_2} \sum_i \sigma_i C_i) / \sigma_{SiO_2} \qquad (6)$$

$$J^{нк}\tau - J_o^{нк} = M_p / \sum_i (\mu_{иi} C_i \ , \qquad (7)$$

где: $(\mu_{иSiO_2}$ и $(\mu_{иi}$ - массовые коэффициенты поглощения излу-

чения источника в двуокиси кремния и в элементе i ;

σ_i и σ_{SiO_2} - массовые коэффициенты некогерентного рассеяния излучения источника в элементе i и в SiO_2 ;

C_i - концентрация элемента i ($\sum_i C_i = 1$);

a - интенсивность некогерентного рассеяния излучения от пробы, состоящей из двуокиси кремния; $a = (J^{НК}_{\tau} - J^{НК}_{o})_{SiO_2}$.

Задаваясь различным элементным составом проб, для каждой пробы рассчитывают значения M_p и $(J^{НК}_{\tau} - J^{НК}_{o})$. По этим данным строят график зависимости $M_p = f(J^{НК}_{\tau} - J^{НК}_{o})$. При машинной обработке результатов измерений найденную зависимость апроксимируют аналитическим выражением. При анализе горных пород и руд эта зависимость хорошо описывается выражением:

$$Mp = 2{,}02\, a \left[1 - e^{-6.95\left(\frac{J^{НК}_{\tau} - J^{НК}_{o}}{a} + 0{,}14\right)}\right]$$

9. Определение коэффициентов K_i

Коэффициенты K_i находят по результатам анализа проб с известными концентрациями i -го элемента. Для этого можно использовать контрольные или стандартные образцы состава. Эти пробы не должны содержать значительных количеств элементов с краями поглощения, расположенными между аналитической линией i -го элемента и первичным излучением. Коэффициенты K_i рассчитывают в соответствии с выражением (2). При этом используют расчетные значения коэффициентов M_{ij} и M'_{ij} (см. п. 10). Если коэффициент K_i для какого то элемента определен по нескольким пробам, то для последующих расчетов используют его среднее значение.

Коэффициенты K_i для различных элементов определяют в последовательности уменьшения энергий фотонов их аналитических линий. В соответствии с принятой нумерацией элементов сначала определяют значение коэффициента K_i для элемента i =I. затем для элемента i =2 и т.д.

Определять коэффициенты экспериментально необходимо только для тех элементов, которые определяются в исследуемых пробах по Ш категории точности. Если определение какого либо элемента ($i = n$) требуется только для учета влияния элементного состава исследуемых проб, можно пользоваться приближенным значением этого коэффициента, которое находят из выражения:

$$K_{i=n} = K_{i=m} K^{x}_{i=n} / K^{x}_{i=m} ,$$

где: $K_{i=m}$ – экспериментально найденное значение коэффициента для элемента $i = m$;

$K^{x}_{i=n}$ и $K^{x}_{i=m}$ относительные величины коэффициентов для элементов $i=n$ и $i=m$, рассчитанные в соответствии с их теоретическими зависимостями. Относительные значения этих коэффициентов даны в табл.3.

Таблица 3

Относительные величины коэффициентов K^{x}_{i}

Элемент	i	K^{x}_{i}	Элемент	i	K^{x}_{i}
Mo	I	I00	As	9	I7,7
Nb	2	86,6	W	I0	3,27
Zr	3	75,6	Zn	II	7,38
Y	4	65,3	Cu	I2	5,55
Sr	5	54,6	Fe	I3	I,74
Rb	6	44,7	Mn	I4	I,09
Bi	7	I4,2	Cr	I5	0,69
Pb	8	I2,3			

Коэффициенты K_i определяют повторно при изменении геометрических условий измерений, при замене радиоактивного источника, при изменении параметров детектора. Постоянство коэффициентов K_i контролируют по результатам анализа контрольного образца, содержащего несколько элементов с различной энергией фотонов характеристического излучения.

10. Определение коэффициентов M_{ij} и M'_{ij}

Для данных геометрических условий измерений коэффициенты M_{ij} рассчитывают по известным значениям массовых коэффициентов[3] поглощения $(\mu_{ij}$ и $(\mu_{ij}$ в соответствии с выражением (3). Отношение массовых коэффициентов поглощения $\mu_{ин}/\mu_{iн}$, входящее в выражение (3), мало зависит от состава наполнителя пробы и принимается равным отношению $\mu_{iSiO_2}/\mu_{iSiO_2}$.

В табл. 4 даны расчетные значения коэффициентов M_{ij} при величине α =0,7, что приблизительно соответствует условиям измерений с блоком возбуждения, показанным на рис.1.

Коэффициенты M'_{ij} находят из выражения (4). Отношение удельных интенсивностей аналитических линий элементов i и j ($\varepsilon_i/\varepsilon_j$) определяют экспериментально по результатам анализа пробы с известными концентрациями элементов i и j (C_i и C_j).

$$\varepsilon_i/\varepsilon_j = J_i C_j / J_j C_i ,$$

где: J_i и J_j – интенсивности аналитических линий элементов i и j.

При небольших концентрациях элемента j в исследуемых пробах для расчета коэффициента M'_{ij} можно использовать приблизительную величину отношения $\varepsilon_i/\varepsilon_j$, определяемую из выражения

$$\varepsilon_i/\varepsilon_j = K_i^x/K_j^x$$

Значения K_i^x и K_j^x даны в табл. 3.

Расчетные значения коэффициентов M_{ij} и M'_{ij} применяют при обработке результатов анализа, если концентрация элемента j в исследуемых пробах не превышает 1–2%. При более высоких концентрациях элемента j коэффициенты M_{ij} и M'_{ij} определяют экспериментально по результатам анализа контрольной пробы с известными концентрациями элементов i и j. Концентрация элемента j в контрольной пробе должна быть близка к максимальной концентрации этого элемента в исследуемых пробах. Экспериментальные значения коэффициентов M_{ij} и M'_{ij} находят из выражения (2). Значения коэффициентов M_{ij} или M'_{ij}, найденные экспериментально или расчетным путем, обычно различаются не более чем на 10–20%.

Таблица 4

Расчетные значения коэффициентов M_{ij} при $\alpha = \frac{\sin\varphi}{\sin\psi} = 0{,}7$

Определяемые элементы		Элементы (j)																
		Mo	Nb	Zr	Y	Sr	Rb	Bi	Pb	As	W	Zn	Cu	Fe	Mn	Cr	Ti	Ca
Элемент	i	I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4	I5	I6	I7
Mo	I	3I,I	29,2	27,5														
Nb	2	32,9	30,9	29,I	28,I													
Zr	3	34,I	32,0	30,2	29,2	26,9												
Y	4	36,6	34,4	32,4	3I,3	28,9	26,9											
Sr	5	37,9	35,6	33,6	32,4	30,0	27,9											
Rb	6	39,7	37,3	35,2	34,I	3I,4	29,3	38,6										
Bi	7	40,5	38,0	36,9	34,7	32,0	29,8	39,3	39,4									
Pb	8	4I,4	38,9	36,7	35,5	32,8	30,5	40,3	40,4									
As	9	46,3	43,6	4I,I	39,8	36,7	34,2	46,0	46,0	25,6								
W	I0	48,I	45,2	42,6	4I,2	38,I	35,5	48,0	48,I	26,6	35,6							
Zn	II	50,3	47,4	44,7	43,3	39,9	37,2	50,9	50,9	27,9	37,7	22,7	20,4					
Cu	I2	50,3	47,3	44,7	43,2	40,0	37,2	50,7	50,7	28,0	37,6	22,7	20,5					
Fe	I3	52,8	49,7	46,9	45,5	42,0	39,I	54,2	54,I	29,5	40,I	24,0	2I,6	I6,2	I3,9			
Mn	I4	53,3	50,2	47,6	45,9	42,4	39,5	54,9	54,9	29,8	40,7	24,2	2I,8	I6,3	I4,I	I2,9		
Cr	I5	54,I	5I,0	48,I	46,6	43,0	40,I	56,I	56,0	30,2	4I,5	24,6	22,I	I6,6	I4,3	I3,I		
Ti	I6	54,9	5I,7	48,8	47,2	43,6	40,6	57,3	57,2	30,7	42,3	25,0	22,5	I6,8	I4,5	I3,3	I0,3	
Ca	I7	55,6	52,3	49,3	47,7	44,3	4I,I	60,2	59,2	3I,0	46,9	25,3	22,7	I7,0	I4,7	I3,5	I0,4	8,4

Коэффициенты M_{ij} не зависят от активности источника и настройки анализирующей аппаратуры. Экспериментальное определение этих коэффициентов повторяют только при изменении геометрических условий измерения.

Техника безопасности

При выполнении анализов и калибровке аппаратуры необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с радиоактивными источниками[2].

Литература

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

2. Нормы радиационной безопасности (НРБ-76). М., Атомиздат, I978.

3. Таблица полных массовых коэффициентов ослабления характеристического рентгеновского излучения. Л., НПО "Буревестник", I978.

4. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья.М., Атомиздат, 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
№ 95-ЯФ	№ I58-ЯФ
№ 69-Х	№ I63-Х
№ 78-Х	№ I74-Х
№ I02-С	№ I77-С

ВНЕСЕНО
Научным советом по аналитическим методам
I.XII.1974 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии
25 декабря 1974 г. 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
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 определения 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,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,50%	
		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±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IV	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
V	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
VI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
VII	Полуколичественный анализ	Воспроизводимость определения 4-I0 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%	
VIII	Качественный анализ	Точность определения не нормируется	

Методические указания

1) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВИМС, 1975г.

gost.e-ecolog.ru