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



Научный совет по аналитическим методам

Рентгеноспектральные методы
Инструкция № 181-РС

СТРОНЦИЙ И РУБИДИЙ

Москва
1981

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

Рентгеноспектральные методы
Инструкция № 181-РС

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

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ СТРОНЦИЯ И РУБИДИЯ В ПОРОДАХ И РУДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1981

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. инструкция № 181-РС рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб – III категории.

(Протокол № 34 от 16.III.79 г.)

Председатель НСАМ Г.В.Остроумов

Председатель секции рентгеноспектральных методов А.С.Авдонин

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 181-РС рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 34 от 16.II.79) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I января 1981 г.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ СТРОНЦИЯ И РУБИДИЯ[x)]

Сущность метода

Рентгеноспектральный количественный флуоресцентный анализ основан на зависимости интенсивности линии спектра определяемых элементов от их содержания в пробе. В предлагаемой методике, разработанной Р.Л.Барнинским, М.М.Жневой и И.М.Куликовой, малые (0,002-2%) содержания стронция и рубидия определяются по способу стандарта-фона I. При этом соблюдается пропорциональность между интенсивностью аналитической линии и содержанием определяемого элемента. Однако коэффициент пропорциональности зависит от общего химического состава материала пробы.

Для определения содержания элемента (С) измеряют суммарную интенсивность аналитической линии этого элемента и фона (J_I) и интенсивность рассеянного (J_p) пробой первичного излучения (стандарта-фона). Величину С рассчитывают по формуле:

$$C = K \frac{J - J_{ф}}{J_p} \qquad (I)$$

Коэффициент пропорциональности К находят, измеряя интенсивность аналитической линии, рассеянного излучения и фона определяемого элемента в стандартном образце:

$$K = C_{ст} \frac{J_p^{ст}}{J^{ст} - J_{ф}^{ст}} \qquad (2)$$

Интенсивность фона ($J_ф$) в формуле I непосредственно

---

x) Внесено в НСАМ рентгеноспектральной лабораторией ИМГРЭ.

не измеряют, а рассчитывают по величине интенсивности рассеянного излучения ($J_р$). Эти величины связаны простым соотношением:

$$J_ф = \alpha J_р + b \quad , \qquad (3)$$

где "α" и "b" – константы, которые зависят только от экспериментальных условий определения.

Методика стандарта-фона является одним из возможных способов исключить влияние общего химического состава проб на результаты определения. Помимо высокой производительности методика отличается тем, что величина отношения $\frac{J_ф}{J_р}$ в меньшей степени, чем величина $J_ф$, зависит от напряжения и силы тока рентгеновской трубки, а также от различных дефектов поверхности образца.

Настоящая методика предназначена для определения стронция и рубидия в больших партиях однотипных образцов: пород, руд, минералов и концентратов при содержании SrO от 0,003 до 2%, Rb_2O – от 0,002 до 2%. Однако, ввиду отсутствия объектов для исследования, методика проверена только для содержаний SrO от 0,1 до 2% и Rb_2O – от 0,002 до 0,02% . При содержании стронция и рубидия больше 2% следует пользоваться другой методикой (например, методом внутреннего стандарта).

Определению стронция мешают железо и ртуть. При определении SrO на K_{α_1}-линии (во втором порядке отражения) частично накладывается K_{β_1}-линия железа (в первом порядке отражения). Величина этого наложения при данных условиях эксперимента составляет 0,017 от максимума интенсивности K_{β_1}-линии железа. Следовательно, при определении стронция в пробах, содержащих значительные количества железа, из непосредственно измеренной интенсивности K_{α_1}-линии стронция следует вычесть величину, равную 0,017 от интенсивности K_{β_1}-линии железа, то-есть пользоваться для расчета формулой:

$$C = K \frac{J - \alpha \cdot J_{FeK_{\beta_1}} - J_ф}{J_р} \quad , \qquad (1\,а)$$

где $J_{FeK_{\beta_1}}$ – интенсивность линии железа, которая должна быть дополнительно измерена;

α – при данных условиях измерения равна 0,017.

Присутствие в пробе 1% HgS вносит частичное наложение $L\gamma_2$ -линии ртути на аналитическую линию стронция занижает содержание SrO на 0,018% (абс.).

Определению рубидия мешает уран. За счет частичного наложения $L\alpha_2$-линии урана на аналитическую линию ($K\alpha_1$) рубидия результаты определения завышаются. Присутствие в пробе 1% U_3O_8 завышает содержание Rb_2O на 0,002% (абс.).

Определению стронция и рубидия мешают в той или иной степени все те элементы, K- или L-края поглощения которых расположены между длинами волн аналитических линий стронция и рубидия и длиной волны стандарта-фона ($\lambda = 0{,}576$ Å), так как также элементы селективно поглощают интенсивность рассеянного излучения (стандарта-фона). К ним относятся Mo, Nb, Zr, Y, Rb, U, Th при определении стронция и Mo, Nb, Zr, Y, Sr, U, Th, Bi при определении рубидия. Экспериментально установлено, что 1% ниобия или циркония селективно поглощает 5% интенсивности стандарта-фона ($\lambda = 0{,}576$ Å) и, следовательно, занижает на 5% результаты определения. При наличии в пробах значимого содержания элемента, селективно поглощающего интенсивность стандарта-фона, содержание стронция и рубидия рассчитывают по формуле:

$$C = K \frac{J - J_\Phi}{J_P + \sum \beta J_M}, \qquad (I\,б)$$

где J_M – интенсивность одной из линий мешающего элемента;

β – коэффициент пропорциональности, который определяется экспериментально по стандартным образцам, содержащим известное количество мешающих элементов, или по искусственным смесям, содержащим известные количества определяемого и мешающего элементов.

Методика была опробована на апатит-нефелиновых рудах, в которых содержание HgS и U_3O_8 не превосходило 0,0n %, а содержание других мешающих элементов было незначимо. Поэтому при анализе этих руд учитывалось только наложение линии железа (то есть содержание стронция рассчитывалось по формуле I а).

В табл.I даны допустимые расхождения между основным и повторным определениями стронция и рубидия, рассчитанные авторами инструкции, и запас точности.

Таблица I

Допустимые расхождения [2] ($Д_{доп}$), фактические расхождения ($Д_{эксп}$) и запас точности ($Z = Д_{доп}/Д_{эксп}$)

Элемент	Содержание,%	$Д_{доп}$,отн.%	$Д_{эксп}$,отн.%	Z
Стронций (SrO)	I,0 - I,99	28	I4	2
	0,5 - 0,99	36	II	3,3
	0,2 - 0,499	44	I5	2,9
	0,I - 0,I99	54	I0,7	5
Рубидий (Rb_2O)	0,0I- 0,0I9	83	27	3,I
	0,005-0,0099	83		
	0,002-0,0049	83	38	2,2

Реактивы и материалы

I. Окись рубидия х.ч.

2. Окись стронция х.ч.

3. Ацетон.

4. Дихлорэтан.

5. Полистирол (порошок).

6. Фторакс, порошок (пластмасса для базисов протезов, изготовляется на заводе медицинских пластмасс).

Аппаратура

I. Рентгеновский спектрометр[3] ФРС-2 производства завода "Буревестник" или установки АРФ-4М, АРФ-6.

2. Прессформа для изготовления таблеток.

3. Гидравлический пресс типа "Ювельный" (максимальное давление I50 кг/см^2).

4. Ступка для истирания проб.

Ход анализа

I. Подготовка пробы

Навеску измельченной до 250-300 меш пробы порядка 400 мг помещают в ступку, добавляют 7-I0 капель раствора порошка фторакса в дихлорэтане (I часть порошка и 9 частей дихлорэтана), перемешивают до пенсного вспыхивания пробы и вмешивают в

прессформу, разравнивая смесь по дну. Сверху дозатором насыпают приблизительно 400 мг полистирола и прессуют под давлением 150 атм в течение одной минуты. Получаются двухслойные таблетки общей толщиной ~2 мм и диаметром 20 мм. Таблетки из стандартных образцов, содержащих определяемые элементы, готовят таким же образом.

2. Подготовка прибора

Для установления теплового режима прибор включают за 40 минут до начала измерений. Рабочий режим рентгеновской трубки: 40 мА, 40 кВ.

Держатель с таблеткой помещают под пучок рентгеновских лучей. Прибор настраивают на максимум аналитической линии определяемого элемента во втором порядке отражения (K_{α_1} - стронция и K_{α_1} -рубидия).

Для усиления контрастности спектра излучение регистрируют во втором порядке отражения. Устанавливают такую ширину окна амплитудного анализатора и такой коэффициент усиления, чтобы контрастность спектральной линии была максимальной (коэффициент усиления 150, порог ~10 В, ширина окна дискриминатора ~5 В).

3. Измерение интенсивности стандарта-фона

Интенсивность рассеянного излучения и интенсивность аналитической линии одинаково зависят от состава пробы. Поэтому рассеянное излучение используют в качестве стандарта-фона.

Интенсивность рассеянного излучения (стандарта-фона) измеряют на участке рентгеновского спектра с длиной волны 0,576 Å. При такой длине волны отсутствуют линии содержащихся в пробе мешающих элементов, а интенсивность некогерентного рассеяния тормозного спектра возрастает с уменьшением длины волны.

4. Нахождение интенсивности фона

Интенсивность фона находят по формуле $J_ф = \alpha J_р + \beta$, где "α" и "β" - константы, которые определяют по величине $J_ф$ и $J_р$ от пустых проб с различными матрицами.

Константы "a" и "b" можно определить по графику, построенному по значениям $J_{ф}$ и $J_{р}$ "пустых" проб (рис.1 и 2). На рис.2 проведено несколько линий, так как при определении рубидия на величину фона на месте его линии влияет содержание стронция.

5. Определение содержания рубидия и стронция

Для определения содержания рубидия или стронция измеряют два параметра:

1. Интенсивность аналитической линии J, которую в каждой партии однотипных проб измеряют в течение 40 секунд для определения стронция и в течение 200 секунд для определения рубидия по два раза на каждой пробе;

2. Интенсивность стандарта-фона $J_{р}$, которую измеряют для всех проб два раза по 40 секунд.

6. Вычисление результатов определения

Содержание определяемого элемента в анализируемой пробе находят по формуле: $C = K \frac{J - J_{ф}}{J_{р}}$, где $K = C_{от} \frac{J_{р}^{ст}}{J^{ст} - J_{ф}^{ст}}$

При определении стронция в пробах, содержащих значительные количества железа, пользуются формулой I а:

$$C = K \frac{J - 0{,}017\, J_{Fe\beta_1} - J_{ф}}{J_{р}}$$

Форма записи в журнале и пример расчета даны в табл.2.

Можно также определять содержание элемента по градуировочному графику, построенному по стандартным образцам (рис.3).

7. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика измеряют интенсивность аналитической линии и рассеянного излучения определяемого элемента в стандартных образцах. По оси абсцисс откладывают содержание определяемого элемента в стандартном образце, по оси ординат – отношение интенсивности аналитической линии этого элемента за вычетом интенсивности фона к интенсивности рассеянного излучения ($\frac{J - J_{ф}}{J_{р}}$).

№ I8I-РС

Таблица 2

Форма записи в журнале и пример расчета

Определяемый элемент	Номер пробы	$J_р$ имп/40сек	J имп/40сек	$J_ф$ имп/40сек	$\frac{J-J_ф}{J_р}$	$J_{Fe\beta_1}$ имп/40 сек	С,%
Sz0	I	I985	5480	300	2,6	-	0,23
	2	I7I0	24780	260	I3,67	6694I	I,23
	3	2030	I0590	3I0	4,9	-	0,44
	СОС	I6I5	I4790	250	9,0	-	0,79

$J_р$ - среднее из двух измерений интенсивности стандарта-фона;

J - среднее из двух измерений суммарной интенсивности аналитической линии и фона;

$J_ф$ - найдено, как описано выше, по графику рис.I;

С - содержание определяемого элемента в пробе, %.

Пример расчета

Проба № I. $K = \frac{J_р^{ст}}{J^{ст} - J_ф^{ст}} = 0,79 \frac{I6I5}{I4790-250} = 0,09$

$$C = K \frac{J - J_ф}{J_р} = 0,09 \frac{5I80}{I985} = 0,23.$$

Проба № 2, содержащая железо.

$$C = K \frac{J - 0,0I7 \cdot J_{Fe\beta_1} - J_ф}{J_р} = 0,09 \frac{24780-0,0I7 \cdot 6694I-260}{I7I0} = I,23$$

Без учета наложения линии железа было бы найдено С = I,28%.

Техника безопасности

При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности, предусмотренные в инструкции по эксплуатации рентгеновского спектрометра ФРС-2[3]. Готовить пробы к анализу и прессовать прессформы следует под тягой.

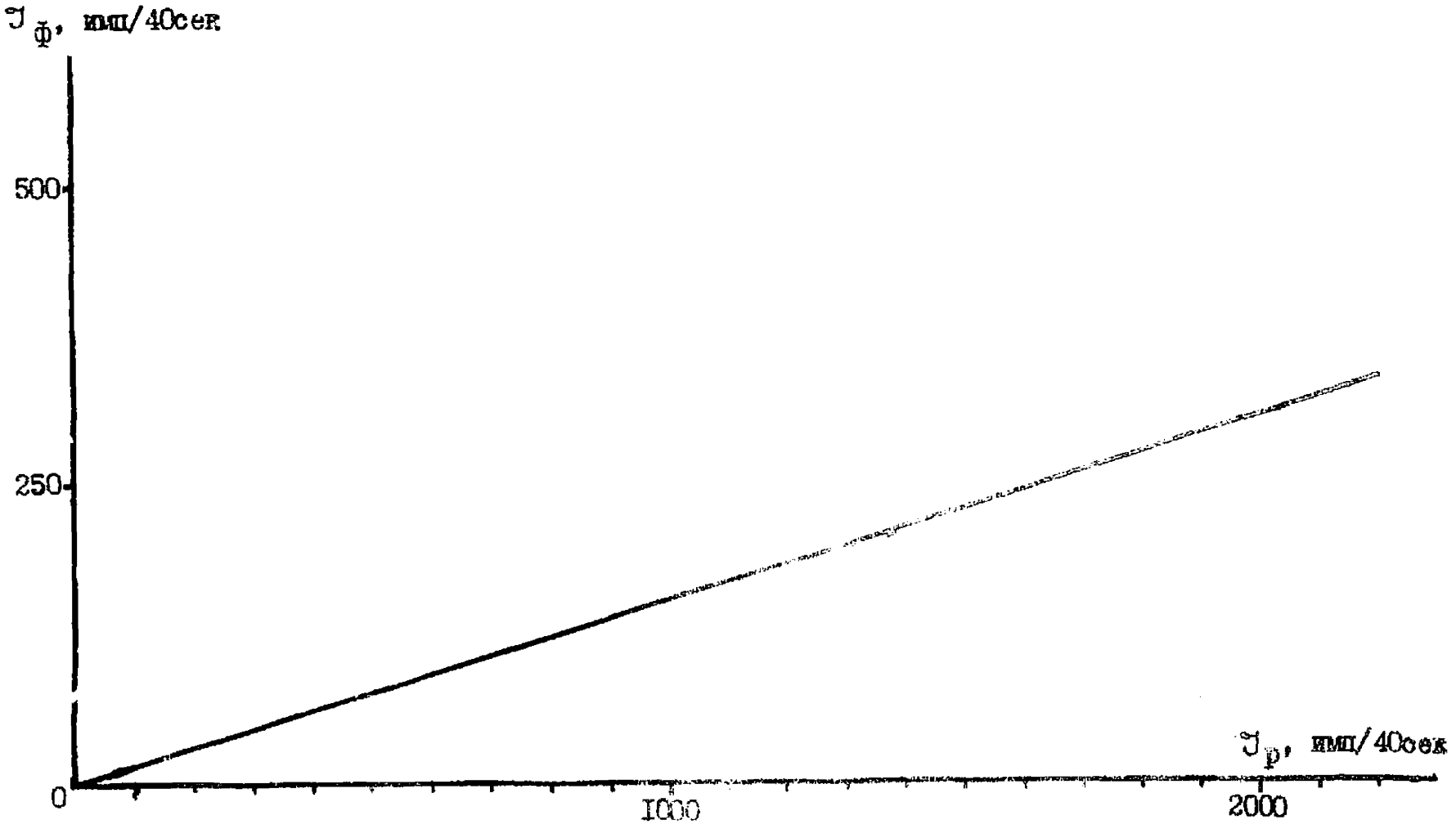

Рис. I. Зависимость интенсивности фона на месте линии стронция от интенсивности рассеянного излучения на длине волны 0,576 Å.

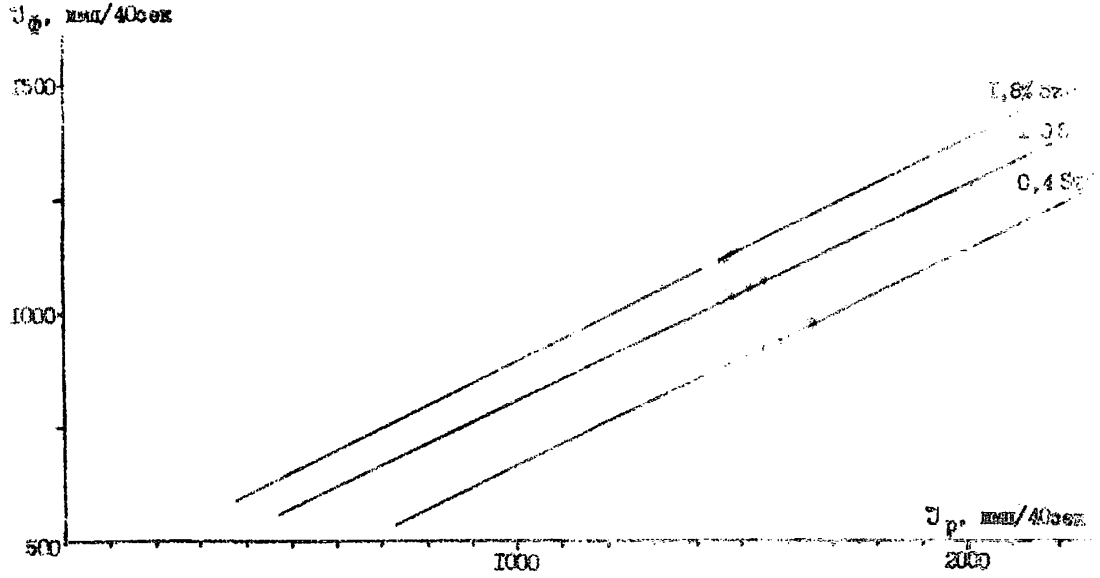

Рис.2. Зависимость интенсивности фона на месте линии рубидия от интенсивности рассеянного излучения на длине волны 0,576 Å при различных содержаниях стронция.

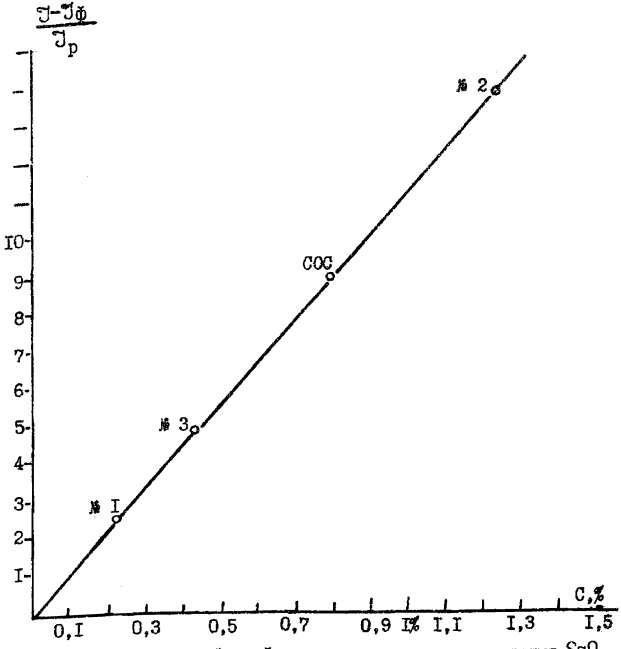

Рис.3. Градуировочный график для определения содержания SzO.

Литература

I. Бахтиаров А.В. Исследование и развитие методики рентгеноспектрального флуоресцентного анализа по способу стандарта-фона. Диссертация. ЛГУ, I974.

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

3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации рентгеновского спектрометра ФРС-2.

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

Инструкция № I8I-РС
Заказ № 68. Л-89523. Подписано к печати I6/П-8Iг.
Объем 0,7 уч.-изд.л. Тираж 500
Ротапринт ОЭП ВИМСа

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

КЛАССИФИКАЦИЯ
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Количественный анализ

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[x] (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
IУ	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
У	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
УII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4–I0 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
УIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

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

gost.e-ecolog.ru