ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 55410— 2013 (ИСО 12677:2011)

ОГНЕУПОРЫ. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

ISO12677:2011
Chemical analysis of refractory products by X-ray fluorescence (XRF) — Fused cast bead method
(MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Закрытым Акционерным Обществом «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО») и Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Огнеупоры» (ООО «НТЦ «Огнеупоры») на основе выполненного ЗАО «ИСО» и ТК 9 «Огнеупоры» аутентичного перевода на русский язык международного стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 9 «Огнеупоры»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 1 апреля 2013 г. № 31-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 12677:2011 «Химический анализ огнеупорных материалов методом рентгеновской флуоресценции (XRF) с использованием плавлено-литых дисков» (ISO 12677:2011 «Chemical analysis of refractory products by X-ray fluorescence (XRF) — Fused cast bead method»).

5 Разделы 1-14, 16 и приложения A, B, C, E, F, G, H и I настоящего стандарта идентичны разделам 1-14, 16 и приложениям A, B, C, E, F, G, H и I международного стандарта ИСО 12677:2011 «Химический анализ огнеупорных материалов методом рентгеновской флуоресценции (XRF) с использованием плавлено-литых дисков» (ISO 12677:2011 «Chemical analysis of refractory products by X-ray fluorescence (XRF) — Fused cast bead method»).

Настоящий стандарт дополнен терминами, определениями и обозначениями, а также подготовкой к проведению рентгенофлуоресцентного анализа прессованных образцов с учетом потребности национальной экономики Российской Федерации, которые приведены в дополнительных приложениях ДА и ДБ

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.ru)

© Стандартинформ, 2014

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Виды материалов . . . 2
4 Сущность метода . . . 3
5 Аппаратура . . . 3
6 Измельчение пробы . . . 4
7 Изменение массы при прокаливании (и/или сушке) . . . 5
8 Плавень . . . 5
9 Процедуры плавления и литья . . . 6
10 Калибровка . . . 9
11 Корректировки . . . 17
12 Воспроизводимость и повторяемость . . . 19
13 Контроль точности по сертифицированным стандартным образцам (CRM) . . . 21
14 Определение пределов обнаружения . . . 22
15 Выполнение измерений и контроль качества результатов . . . 22
16 Отчет об испытаниях . . . 29
17 Требования безопасности . . . 29
Приложение А (*рекомендуемое*) Диапазоны и необходимые пределы обнаружения . . . 30
Приложение В (*рекомендуемое*) Корректировки для измельчающих приспособлений из карбида вольфрама . . . 34
Приложение С (*рекомендуемое*) Примеры плавней и соотношений между плавнем и пробой . . . 36
Приложение D (*рекомендуемое*) Примеры сертифицированных стандартных образцов (CRMs), используемых для проверки калибровок по синтетическим стандартным дискам . . . 37
Приложение Е (*рекомендуемое*) Примеры SeRM . . . 43
Приложение F (*рекомендуемое*) Формула для теоретических расчетов коэффициента массовой абсорбции . . . 48
Приложение G (*рекомендуемое*) Сертифицированные стандартные образцы (CRM) . . . 49
Приложение Н (обязательное) Метод межэлементных корректировок, используемых для компенсации влияний присутствующих в образце элементов, с применением для калибровки комплектов стандартных образцов (SeRM) . . . 52
Приложение I (*справочное*) Стандартные отклонения, полученные для сертифицированных стандартных образцов (CRM) . . . 71
Приложение ДА (справочное) *Термины, определения и обозначения* . . . 77
Приложение ДБ (обязательное) *Подготовка к проведению рентгенофлуоресцентного анализа прессованных образцов* . . . 78
Библиография . . . 80

Введение

В настоящем стандарте расширена область применения: стандарт распространяется на химический анализ огнеупоров рентгенофлуоресцентным методом с использованием плавлено-литых дисков, а также с учетом потребностей национальной экономики прессованных образцов;

Модификация настоящего стандарта по отношению к международному стандарту заключается в следующем:

- уточнено наименование стандарта в связи с расширением области применения: исключены слова «с использованием плавлено-литых дисков»;
- раздел 2 «Нормативные ссылки» дополнен национальными стандартами;
- в разделе 4 «Сущность метода» и по всему тексту, за исключением приложений D и E, термины «серийные эталонные материалы (SeRMs)» и «стандартные образцы (CRMs)» заменены соответственно на «комплекты стандартных образцов» и «сертифицированные стандартные образцы»;
- раздел 15 международного стандарта «Отчет об испытаниях» заменен разделом «Выполнение измерений и контроль качества результатов» и перенесен в раздел 16;
- дополнительно введен раздел 17 «Требования безопасности»;
- введены дополнительные приложения ДА «Термины, определения и обозначения», ДБ «Подготовка и проведение рентгенофлуоресцентного анализа прессованных образцов»;
- дополнительные или измененные в тексте стандарта отдельные фразы и слова выделены курсивом.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ОГНЕУПОРЫ.
ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Refractory. Chemical analysis by X-ray fluorescence

Дата введения — 2014—06—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод химического анализа огнеупоров и огнеупорного сырья рентгенофлуоресцентным методом анализа (XRF) с использованием образцов в виде плавлено-литых *или прессованных* дисков.

Огнеупоры и огнеупорное сырье, которые могут быть проанализированы этим методом, приведены в разделе 3. Настоящий стандарт не распространяется на бескислородные огнеупоры, например, карбид кремния или нитриды.

Термины и обозначения приведены в приложении ДА.

Примечания

1 Присутствие таких элементов как олово, медь, цинк и хром в достаточно больших количествах может представлять трудность для процесса плавления. В этом случае можно воспользоваться источниками, приведенными в Библиографии.

2 Компоненты с содержанием более 99 % (в пересчете на высушенный материал) рассчитывают по разности определенной массовой доли всех компонентов с малой концентрацией и изменению массы при прокаливании. Кроме того, полученные данные могут быть проверены абсолютным методом измерения.

2 Нормативные ссылки

Приведенные ниже ссылочные документы являются обязательными для настоящего стандарта. Для документов с фиксированной датой следует применять только упомянутое издание. Для «плавающих» ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все исправления и/или поправки).

ГОСТ Р 8.694—2010 (Руководство ИСО 35:2006) Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик

ГОСТ Р 51568—99 (ИСО 3310-1–90) Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия

ГОСТ Р 52361—2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Издание официальное

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения*

ГОСТ 12.0.004—90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

*ГОСТ 12.1.019—2001** Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты*

ГОСТ 12.4.009—83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 450—77 Кальций хлористый технический. Технические условия

ГОСТ 2642.0—86 Материалы и изделия огнеупорные. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 2642.2—86 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения изменения массы при прокаливании

ГОСТ 3956—76 Силикагель технический. Технические условия

ГОСТ 6613—86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками

ГОСТ 9656—75 Реактивы. Кислота борная. Технические условия

*ГОСТ 10587—84*** Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия*

*ГОСТ 18300—87*4 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия*

ГОСТ 10779—78 Спирт поливиниловый. Технические условия

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если замен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Виды материалов

В разделе приведен перечень различных типов огнеупоров и огнеупорного сырья, успешно исследованных данным методом. Полученные статистические данные приведены в приложении I. Перечень может быть дополнен другими типами огнеупоров.

a) Высокоглиноземистые *с массовой долей* Al_2O_3 от 45 % и более

b) Алюмосиликатные *с массовой долей* Al_2O_3 от 7 % до 45 %

c) Кремнеземистые *с массовой долей* SiO_2 от 93 % и более

d) Циркон

e) Диоксида циркония и цирконаты

f) Оксид магния

g) Оксид магния/глиноземистая шпинель *с массовым соотношением* (~70/30)

h) Доломит

---

* Прекращено применение на территории РФ в части приложения Г и Д, с 01.01.2015 пользоваться ГОСТ Р 8.753—2011.

** Утратил силу в РФ.

*** Действует только в РФ.

*4 Прекращено применение в РФ с 01.09.2014; пользоваться ГОСТ Р 55878—2013.

i) Известь
j) Оксид магния/оксид хрома
k) Хромовая руда
l) Хромоксидглиноземистые
m) Оксид алюминия/магнезиальная шпинель с массовым соотношением (~ 70/30)
n) Алюмооксидцирконийсиликатные литые материалы (AZS)
o) Силикаты кальция
p) Алюминаты кальция
q) Силикаты магния

Диапазон измерений массовой доли оксидов и требуемые пределы обнаружения приведены в приложении А.

Примечания

1 Для некоторых из вышеперечисленных материалов можно применять стандартные (типовые) калибровки по 10.3.4.

2 Настоящий стандарт не распространяется на бескислородные вещества, например, на карбид кремния. Для таких материалов требуются особые методики по определению потерь при прокаливании и выплавке образцов перед рентгенофлуоресцентным анализом. Соответствующие методики описаны в [2—4]. Если процедура прокаливания и последующего приготовления плавленого диска проведена с учетом особенностей упомянутых материалов, то анализ можно проводить в соответствии с настоящим стандартом.

3 Недостаточно тщательная предварительная подготовка материалов типа карбида кремния может привести не только к ошибке в результатах, но и к порче дорогостоящих платиновых тиглей и чаш.

4 Сущность метода

Измельченную пробу плавят с использованием подходящего плавня для разрушения ее минералогической и дисперсной структуры. Полученный расплав разливают в изложницы для получения образца в виде стеклообразного диска, который затем помещают в рентгенофлуоресцентный спектрометр. Измеряют интенсивность рентгеновского излучения анализируемого элемента. Состав пробы определяют с помощью предварительно построенных калибровочных кривых или по предварительно рассчитанным уравнениям (допускается применять поправки, учитывающие межэлементное взаимодействие). Калибровочные уравнения и поправки на межэлементное взаимодействие устанавливают с помощью дисков, изготовленных из чистых реагентов и/или из комплектов стандартных образцов (SeRM) , подготовленных аналогично анализируемым пробам. Сертифицированные стандартные (CRM) образцы могут быть использованы при условии, что они отвечают всем требованиям, указанным в 10.2.2 и 10.4.1.

Так как способ изготовления плавлено-литых дисков является универсальным, допускается использовать различные виды плавней и способы калибровок при условии, что они отвечают критериям повторяемости, чувствительности и точности. Если собственные методики лаборатории соответствуют приведенным ниже критериям, их можно считать соответствующими настоящему стандарту.

Подготовку к проведению рентгенофлуоресцентного анализа прессованных образцов проводят в соответствии с приложением ДБ.

Примечание — При калибровке допускается применение однородных проб, проанализированных стандартизованными или аттестованными методиками химического анализа.

5 Аппаратура

5.1 Емкость для плавления из несмачиваемого платинового сплава (подходящим сплавом является Pt/Au — *с массовым соотношением* 95 % / 5 %). Крышки (при условии их применения) также должны быть изготовлены из платинового сплава (но при этом они могут быть смачиваемыми).

Примечание — Руководство по уходу за посудой из платины приведено в [5].

5.2 Форма для отливки из несмачиваемого платинового сплава (подходящим сплавом является Pt/Au — *с массовым соотношением* 95 % / 5 %)

Примечание — Допускается использовать емкости, которые одновременно служат сосудами для плавления и изложницами.

5.3 Нагревательная емкость для формы (дополнительная аппаратура), в которую проводят отливку. Требуется только в особых случаях при использовании форм небольших размеров для того, чтобы форма не охлаждалась слишком быстро после извлечения из печи. Для этой цели используют небольшой плоский кусок огнеупора, например, силлиманитовый коврик размером (10×50× 50) мм.

5.4 Устройство для создания воздушной струи (дополнительная аппаратура) для быстрого охлаждения формы. Это может быть любое устройство, в котором узкая струя воздуха направлена в центр основания емкости для литья. Самый удобный способ охлаждения — использование основания горелки Бунзена (газовой горелки) без цилиндрической части, которая выполняет функцию образования воздушной струи.

Допускается использовать водоохлаждаемую металлическую пластину.

Примечание — В большинстве случаев расплав следует охлаждать очень быстро. Это необходимо для получения гомогенных образцов и более легкого извлечения расплава из формы.

5.5 Аппаратура для плавления — электрическая печь сопротивления или высокочастотная индукционная печь, обеспечивающие нагрев в интервале температур 1050 °С — 1250 °С.

5.6 Оборудование для автоматического плавления, которое используют при получении дисков с помощью автоматического устройства (9.2).

5.7 Весы с предельно допустимой погрешностью взвешивания до ± 0,0001 г.

5.8 Механический смеситель, двигающийся линейно или вращательно.

Примечание — Не допускается применение вибрационных смесителей, вызывающих расслоение материала.

5.9 Устройства, используемые для прессования проб, приведены в приложении ДБ.

6 Измельчение пробы

Подготовка проб по ГОСТ 2642.0.

Примечание — Отбор представительной пробы от партии осуществляют в соответствии с нормативным документом на продукцию.

Пробу измельчают с использованием устройств из карбида вольфрама. При этом необходимо введение соответствующих поправок для учета влияний карбида вольфрама (и при необходимости связующего его вещества) при расчете изменения массы при прокаливании и получении результатов анализа в соответствии с приложением В.

Примечание — Допускается применять способы измельчения проб, указанные в методах традиционного химического анализа для материалов указанного класса. В любом случае приоритет отдается методу измельчения с устройствами из карбида вольфрама.

Максимальный размер частиц не должен превышать 100 мкм.

Примечание — Измельчение проводят с целью получения степени дисперсности материала, достаточной для облегчения плавления, но ниже пределов вносимых загрязнений. Для некоторых проб, которые сложно плавить (например, хромовые руды), может потребоваться более тонкое измельчение — до размера частиц менее 60 мкм.

Для получения частиц необходимого размера может быть использован один из двух методов:

а) При использовании механических измельчающих устройств для каждого типа проб необходимо установить минимальное время, достаточное для их измельчения до необходимой крупности. Для установления времени измельчения используют механическое измельчающее устройство для подготовки проб типовых материалов, постепенно увеличивая время с шагом примерно в 2 мин.

Каждый раз измельченную пробу просеивают через сито с размером ячеек 100 мкм, пока не будет установлено время, при котором вся проба проходит через это сито. В дальнейшем следует использовать установленное время или более длительное время для самого сложного в измельчении материала.

При измельчении твердых материалов, например, хромита (хромовой руды), возможно использование сит, но это может привести к расслоению. Поэтому после просеивания проба должна быть усреднена перемешиванием или встряхиванием перед ее помещением в пробоотборную трубку. Так как более тяжелые минералы могут расслаиваться по вертикали, целесообразно еще раз перемешать пробу перед взвешиванием.

b) При измельчении пробы вручную ее измельчают в течение 20 с и полученный порошок просеивают через сито с размером ячеек 100 мкм по ГОСТ Р 51568. Материал, оставшийся на сите, повторно измельчают в течение 20 с, затем просеивают через то же сито. Операцию повторяют до тех пор, пока вся проба не пройдет через сито. Далее измельченную пробу перемешивают в течение одной минуты, используя механический смеситель, например, вертикальный линейный смеситель.

Примечание — Ввиду того, что целью данной процедуры является получение пробы, подходящей для плавления, а не проверка крупности, предпочтение отдается методу а).

7 Изменение массы при прокаливании (и/или сушке)

Изменение массы при прокаливании определяют по ГОСТ 2642.2

8 Плавень

8.1 Выбор плавня и соотношение между плавнем и пробой

8.1.1 Одним из преимуществ метода рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) плавлено-литых дисков является возможность использования большого разнообразия плавней. Для данной калибровки на протяжении всего процесса анализа необходимо использовать один и тот же плавень. Условия, установленные в 8.1.2—8.1.9, должны соблюдаться для любого плавня и соотношения между плавнем и пробой.

Примечание — Список плавней, используемых при анализе огнеупоров, приведен в приложении С. Предпочтение отдают предварительно прокаленным плавням с меньшей массовой долей влаги.

8.1.2 Условия подготовки пробы должны обеспечивать ее полное растворение в плавне и не допускать ее отделения от раствора в процессе литья.

8.1.3 Полученный диск должен быть прозрачным без признаков кристаллизации стекла.

8.1.4 Время счета (импульсов) (≤ 200 с) должно быть достаточным для достижения заданных пределов обнаружения. Пределы обнаружения определяют в соответствии с разделом 14; их значения приведены в приложении А.

8.1.5 При оптимальном выборе времени счета (≤ 200 с) для каждого определяемого элемента будут получены результаты, удовлетворяющие требованиям стандарта для норм повторяемости (при измерениях в соответствии с 12.2 и заданных в G 1).

8.1.6 Допускается включение в плавень поглотителя тяжелых элементов при условии, если:

a) это не приведет к уменьшению чувствительности и условия 8.1.4 и 8.1.5 будут выполняться;

b) спектр тяжелого элемента не имеет линейного наложения на линии любого из определяемых элементов.

8.1.7 При определении легколетучих веществ используют плавень с достаточно низкой температурой плавления, что позволяет удержать необходимый элемент во время плавления.

8.1.8 Для определения элементов, сплавляющихся с платиной, например, свинца, цинка, кобальта, температура плавления не должна превышать температуру 1050 °С, при которой происходит эта реакция.

8.1.9 Плавень должен быть чистым относительно определяемых элементов. При соотношении между массами плавня и пробы больше 1 (приложение С) примеси в плавне могут оказывать негативное влияние на результат измерения. Чем больше соотношение между плавнем и пробой, тем больше влияние плавня, и допустимый уровень примесей анализируемых элементов в плавне не должен превышать

$$\frac{D}{3R},$$

где R — соотношение между массами плавня и пробы;

D — предел обнаружения (пороговая чувствительность) анализируемого элемента.

Большинство реагентов, выпускаемых известными фирмами в качестве плавней, отвечают этому требованию, однако следует контролировать каждую партию поставляемого плавня. Для каждой партии плавня необходимо провести повторную проверку правильности калибровки.

8.2 Поправки на содержание влаги в плавне

Массовая доля влаги в плавне должна быть скомпенсирована одним из предложенных ниже способов:

a) прокаливают непосредственно перед анализом весь необходимый плавень *в течение (8—10) ч* при температуре 700 °С и помещают его для хранения в эксикатор;

b) выполняют два параллельных определения массы при прокаливании, взяв навеску массой 1 г тщательно перемешанного плавня от каждого килограмма используемого плавня.

Прокаливают навеску при температуре плавления в течение 10 минут или в течение обычного времени плавления в зависимости от того, какой промежуток времени больше [9.1.2.f)]. Если плавни не используют, их хранят в контейнере с плотной крышкой.

Изменение массы при прокаливании, выраженное в процентах, w_L, используют для расчета фактора F по формуле (1), который, в свою очередь, используют для расчета массы непрокаленного плавня, требуемой для получения необходимой массы прокаленного плавня (F умножают на массу прокаленного плавня и получают требуемую массу непрокаленного плавня).

Определение изменения массы при прокаливании проводят каждую неделю или для каждого килограмма используемого плавня.

$$F = \frac{100}{100 - L} \quad (1)$$

Примечание — Допускается не вводить поправки, если относительное изменение массы при прокаливании не более 0,50 % (предварительно прокаленный плавень).

9 Процедуры плавления и литья

9.1 Плавление пробы и литье дисков

9.1.1 Выбор процедуры

Указание о выборе процедуры приведено для некоторых стадий процесса. После выбора процедуры порядок действий выполняют от начала и до конца, за исключением полной повторной калибровки.

9.1.2 Требования

При изготовлении дисков выполняют следующие требования:

a) отливают парные или одиночные диски; их количество фиксируют в отчете об анализе;

b) выбирают общую массу пробы и плавня с учетом конкретной литейной формы один раз и в дальнейшем всегда используют это значение массы;

c) соотношение R массы плавня и массы пробы должно быть одинаковым для всех типов используемых материалов;

d) изготовляемые расплавы визуально должны быть однородными;

e) во время плавления не допускаются потери какого-либо из компонентов пробы, например, при восстановлении или испарении;

f) при подготовке проб и калибровочных стандартов потери плавня уменьшают за счет оптимизации времени и температуры плавления;

g) в процессе подготовки пробы не допускается ее загрязнение никакими элементами, подлежащими анализу в данной пробе;

h) не допускается наличие дефектов на поверхности диска, выбранной для анализа;

i) верхняя поверхность диска, используемая для анализа, должна быть либо выпуклой, либо плоской и симметричной по диаметру;

j) стандартные диски известного состава подготавливают так же, как и пробы;

k) деформированные литейные формы восстанавливают прессованием в соответствующей форме. Поверхность изложницы должна быть плоской и без дефектов, если для анализа используют нижнюю (плоскую) поверхность диска;

l) толщина дисков должна быть бесконечной относительно измеряемых длин волн рентгеновского излучения. Для линейных параметров, используемых в анализе огнеупоров, обычно получают образцы требуемой толщины.

Примечания

1 Предпочтительнее проводить анализ парных дисков. Однако, если для соответствующего класса материала определяют все оксиды, перечисленные в приложении А, полученный общий результат может быть использован в качестве контрольного.

2 Плавление при температуре 1200 °С может привести к нежелательному испарению некоторых элементов, например, могут быть потери серы даже при использовании окислителя.

9.1.3 Подготовка пробы для литья диска

Анализируемую пробу готовят одним из способов:

a) прокаливают пробу до постоянной массы при температуре (1025 ± 25) °С, помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры. Взвешивают пробу в емкости для плавления и записывают результат измерения массы m в граммах, с точностью до четвертого знака после запятой. Взвешивают плавень, как описано в 8.2;

b) непрокаленный плавень массой $R{\cdot}m{\cdot}F$ тщательно перемешивают с пробой, где F — фактор плавня, измеряемый по 8.2 b. Высушивают пробу до постоянной массы при температуре (110 ± 10) °С, взвешивают в емкости для плавления и записывают результат измерения массы пробы с точностью до четвертого знака после запятой.

$$m\left(1+\frac{w_L}{100}\right),$$

где w_L — относительное изменение массы при прокаливании при температуре (1025 ± 25) °С в процентах от массы пробы.

Допускается смешивать пробу с прокаленным или с непрокаленным плавнем, как указано в a).

Примечание — Особенности плавления материалов, содержащих оксид хрома или диоксид циркония, описаны в 9.4.

Пробу и плавень совместно плавят, перемешивая до полного растворения пробы и получения однородной консистенции расплава.

На начальном этапе плавления карбонатные пробы плавят медленно, во избежание разбрызгивания.

Примечания

1 Высушенные пробы из известняка, доломита или карбоната магния взвешивают с учетом поправок на изменение массы при прокаливании.

2 Температура расплава зависит от типа материала.

9.1.4 Литье дисков вручную

9.1.4.1 Основные положения

Расплав по 9.1.3 в емкости для плавления, форму для отливки и нагревательную емкость (при необходимости) нагревают в муфельной печи до температуры (1200 ± 50) °С и выдерживают в течение 5 мин. Затем производят литье дисков одним из следующих методов:

a) **литье диска вне печи.** Нагревательную емкость (5.3) достают из печи (5.5), устанавливают ее на горизонтальную поверхность и быстро устанавливают в нее форму для отливки (5.2). Снимают крышку с емкости для плавления (5.1) и быстро выливают расплав в форму для отливки;

b) **литье диска в печи.** Снимают крышку с емкости для плавления и выливают расплав в форму для отливки внутри печи таким образом, чтобы весь расплав был перелит в форму. Достают форму для отливки из печи и устанавливают ее на горизонтальную поверхность.

c) **литье диска с применением комбинированной плавильной формы.** Форму извлекают из печи. Если смазку для формы не используют, то расплав может перелиться через ее край. Поэтому работа с расплавом в плавильной части емкости требует большой осторожности. После плавильную форму устанавливают на графитовый кирпич для охлаждения.

d) **литье диска с использованием формы для отливки, нагретой над горелкой.** Расплав выливают в предварительно нагретую над горелкой форму для отливки и выключают горелку. Для ускорения процесса охлаждения расплава допускается использовать струю воздуха или водоохлаждаемую металлическую плиту.

Если в процессе литья верхняя поверхность получилась рифленой, ее нельзя в дальнейшем использовать для анализа, так как это может привести к ошибкам в результатах. Во избежание этого расплав вливают по краю формы, а не по центру. Чтобы получить верхнюю поверхность с равномерной кривизной, в форму наливают как можно больше расплава, до получения дисков с постоянной массой.

Примечание — Ввиду того, что большая часть огнеупоров содержит менее 0,1 % Cr_2O_3, ZrO_2 и α-Al_2O_3, то при плавлении при температуре ниже (1200 ± 50) °С происходит кристаллизация расплава. Допускается проводить плавление при температуре не выше (1050 ± 25) °С при условии, что отсутствует кристаллизация расплава и калибровочные стандартные диски изготовлены таким же способом.

Допускается добавлять к расплаву небольшие количества йодида или йодата лития или йодата аммония для предотвращения растрескивания литого диска при охлаждении и удобства извлечения его из формы. Линия йода имеет частичное наложение на Ti $K\alpha$, поэтому при определении низких содержаний TiO_2 может возникнуть необходимость в использовании коррекции.

При использовании небольших количеств смазки все пробы и каждый калибровочный стандартный диск должны иметь в своем составе одни и те же поверхностно–активные вещества, добавляемые в равном количестве и на одном и том же этапе изготовления дисков. При постоянной тщательной чистке форм применение смазки не требуется, за исключением проб, содержащих большое количество Cr_2O_3.

Допускается использовать NH_4Br или LiBr. Но линия Br $L\alpha$ расположена рядом с линией Al $K\alpha$. Из-за наложения этих линий определение низких концентраций алюминия в присутствии больших количеств брома может быть затруднено, и может возникнуть необходимость применения поправок.

При определении низких концентраций оксида алюминия рекомендуется использовать йодиды или йодаты. Количество добавляемого NH_4Br или LiBr не должно превышать 1 мг на грамм пробы. При использовании рентгеновской трубки с хромовым покрытием эффект влияния брома будет сильнее и степень влияния брома на алюминий проверяют перед применением смазки на основе брома.

9.1.4.2 Охлаждение дисков

Диск в форме для отливки охлаждают на горизонтальной поверхности. В случае использования воздушной струи форму охлаждают струей, когда расплав остынет до красного каления. На этом этапе расплав может быть в жидком или твердом состоянии; если он жидкий и измерять будут верхнюю поверхность диска, необходимо убедиться в том, что штатив, расположенный над воздушной струей, находится в горизонтальном положении.

Форму поддерживают в горизонтальном положении над струей воздуха так, чтобы струя была направлена на центральную часть основания формы. Когда диск затвердеет и отделится от формы, струю воздуха отключают.

Примечание — Допускается аккуратное постукивания формы о твердую поверхность с целью ускорения извлечения диска из формы.

9.2 Автоматическое литье дисков

Допускается автоматическое литье дисков с использованием оборудования в соответствии с 9.1.2 и 12.1.

9.3 Хранение дисков

Диски хранят в условиях, исключающих гидратацию и загрязнение.

Перед проведением анализа поверхность дисков должна быть тщательно очищена и/или отполирована.

Примечание — К источникам загрязнения относят следующее:

a) серу от вакуумного масла спектрометра или из воздуха лаборатории;

b) натрий и хлор, содержащиеся в воздухе лаборатории, если лаборатория расположена рядом с морем;

c) калий от сигаретного дыма;

d) загрязнения от пластиковых мешков, в которых могут храниться диски.

9.4 Проблемы особого характера

Плавление проб с высоким содержанием диоксида циркония и оксида хрома может быть затруднено. Оксид хрома плохо растворяется в жидком плавне, а диоксид циркония обладает этим недостатком в меньшей степени, но также может привести к кристаллизации при охлаждении даже после полного растворения пробы.

С помощью опытных плавок проб, с самым высоким содержанием указанных оксидов, необходимо установить оптимальные параметры: плавень, соотношение между пробой и плавнем, необходимую температуру и время плавления. Обычно для хромсодержащих материалов, циркона и оксида циркония требуются разные условия проведения плавления.

Примечание — Замечено, что даже при соблюдении условий хранения, указанных в 9.3, дискам с высоким содержанием ZrO_2 свойственно поглощать влагу на поверхности больше, чем дискам из других материалов. Это приводит к увеличению фона при анализе легких элементов. Решить эту проблему можно просушиванием дисков в течение (8—10) часов при температуре 220 °С.

10 Калибровка

10.1 Стандартные образцы для калибровки

Вид калибровочных зависимостей и межэлементных корректировок устанавливают с помощью дисков, полученных из чистых реагентов, или комплектов стандартных образцов (SeRM). Образцы из комплекта (SeRM) отличаются от сертифицированных стандартных образцов (CRM), используемых для подтверждения калибровок, полученных с помощью чистых реагентов. Комплекты стандартных образцов (SeRM) и сертифицированные стандартные образцы (CRM), приведены в приложениях D и E, соответственно. Серии сертифицированных стандартных образцов (CRM), отвечающих требованиям 10.2.2 и 10.4.1, могут расцениваться в качестве комплектов стандартных образцов (SeRM).

Примечание — Допускается применение однородных проб, проанализированных аттестованными методами химического анализа, обеспечивающими требуемую точность определения.

10.2 Реагенты и комплекты стандартных образцов (SeRM)

10.2.1 Чистота и подготовка реагентов

Реагенты, используемые для подготовки стандартных дисков для катионов, должны быть чистыми оксидами или карбонатами с чистотой не менее 99,95 % (при отсутствии влаги или CO_2) для микрокомпонентов и с чистотой не менее 99,99 % для оксидов кремния и алюминия. Для калибровки таких элементов как сера и фосфор, которые не образуют устойчивых оксидов и карбонатов, требуется гарантированная стехиометрия.

Важно, чтобы перед расплавлением реагенты не содержали влагу, а в случае оксидов — диоксида углерода. При взвешивании их массу необходимо скорректировать с учетом этого. Также должна быть известна степень окисления реагентов.

Реагенты, используемые для калибровки, должны иметь высокую степень чистоты. При закупке новых партий реагентов необходимо сравнивать их с предыдущими партиями. Для этого из новой партии реагентов готовят диск с самым высоким откалиброванным содержанием определяемого элемента и измеряют его содержание. Полученный результат сравнивают с результатом анализа аналогичного диска, изготовленного из предшествующей партии тех же реагентов. Интенсивность излучения элементов, за исключением тех, которые присутствуют в реагенте, не должна быть выше, чем предел обнаружения для этого элемента.

Для получения реагентов с известным стехиометрическим составом необходимо перед их применением произвести следующие операции:

a) **оксиды кремния, алюминия и магния:** определяют изменение массы при прокаливании после получения партии реагентов обжигом 5 г материала при температуре (1200 ± 50) °C не менее 30 мин, охлаждают образец в эксикаторе до комнатной температуры и повторно взвешивают. После учета изменения массы при прокаливании взвешивают необходимое количество необожженного материала для подготовки стандартного диска;

b) **оксид марганца (Mn_3O_4), оксид титана (IV), оксид никеля (II), оксид хрома (III), оксиды циркония, гафния, церия, иттрия, лантана и других редкоземельных элементов:** обжигают ≤ 5 г материала при (1000 ± 25) °C не менее 30 мин и охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры;

Примечание — Редкоземельные элементы поглощают воду и диоксид углерода из атмосферы.

c) **оксид железа (III), оксид олова (IV), оксид кобальта (Co_3O_4) и ортофосфат лития:** обжигают ≤ 5 г материала при температуре (700 ± 25) °C не менее 30 мин и охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры;

d) **карбонаты кальция, бария, стронция, калия и натрия, оксид вольфрама, оксид галлия, сульфат лития:** высушивают материал при (230 ± 20) °C и охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры.

Для калибровки могут быть использованы и другие оксиды или их смеси с достаточной чистотой, если их стехиометрия обеспечена таким методом как прокаливание и т. д. Кроме того необходимо брать во внимание как степень летучести таких элементов или оксидов, так и склонность к сплавлению с материалом плавильной емкости [5] — [9]. Калибровки должны отвечать всем остальным требованиям настоящего стандарта.

Примечание — Для сушки обычно достаточно двух часов.

Если при измельчении пробы используют карбид вольфрама (WC), то происходит ее загрязнение WC. Лаборатории, использующие карбид вольфрама для измельчения пробы, должны калибровать прибор на наличие WO_3, чтобы контролировать присутствие вольфрама в пробах и корректировать результаты анализа и изменение массы при прокаливании для примеси WC, раздел 5.

В отличие от мокрого химического анализа в методе рентгенфлюоресцентного анализа нет существенной интерференции между вольфрамом и загрязняющим вольфрамом, т. к. их можно достаточно легко контролировать.

Корректировка результатов необходима, если массовая доля примесного вольфрама превышает 0,5 %, приложение В.

10.2.2 Подготовка комплектов стандартных образцов (SeRM)

Вместо синтетических стандартных образцов для калибровки используют комплекты стандартных образцов (SeRM), которые должны соответствовать следующим требованиям:

a) соответствовать *ГОСТ Р 8.694*;

b) разработаны с учетом обеспечения равномерного распределения концентраций по диапазону измерений;

c) различия в концентрациях оксидов в образцах комплекта (SeRM) должны быть независимыми друг от друга;

d) в одном комплекте должно быть не менее десяти образцов (SeRM);

e) комплекты должны быть однородными;

f) при их сертификации должна быть собрана полная статистика о показателях межлабораторной и внутрилабораторной прецизионности;

g) результаты химического анализа должны быть проверены другим способом, например, атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой.

10.3 Калибровка с использованием реагентов

10.3.1 Калибровочные стандартные диски

Рекомендуется применять двухкомпонентные (бинарные) калибровочные стандартные диски.

Калибровки, проведенные по этим стандартным дискам, являются однозначными, ошибки при взвешивании легко выявляются и корректируются.

Примечание — Применение множественной линейной (полилинейной) регрессии, построенной по многооксидным синтетическим стандартным дискам, отвечающим всем критериям, может вызвать серьезные проблемы: ошибки при взвешивании и невозможность исключения эффекта частичного наложения линий.

10.3.2 Метод калибровки с использованием двух- и трехкомпонентных стандартных дисков

10.3.2.1 Общие положения

Принцип метода состоит в подготовке калибровочных стандартных дисков из простых смесей чистых оксидов или карбонатов тем же способом, что и исследуемые диски. Состав таких стандартных дисков разрабатывают так, чтобы точно и независимо определить каждое из трех составляющих калибровки:

a) коэффициенты для описания формы калибровочной кривой;

b) корректировку наложения линий;

c) корректировку массовой абсорбции, например, альфа- коэффициенты.

Преимущество такого метода заключается в том, что каждый параметр полностью отделен от другого — это позволяет легко выявить ошибки во взвешивании стандартных дисков. На первом этапе этого метода может потребоваться больше стандартных дисков по сравнению с многоэлементной калибровкой. Используемые стандартные диски предполагают добавление одного, двух, но не более трех компонентов. Поэтому один раз полученные калибровки легко дополнить, расширяя аналитический диапазон. Также возможно введение дополнительных элементов без изменения или повторного измерения уже установленных калибровочных коэффициентов, без исправления коэффициентов линейного наложения или корректировки абсорбции массы.

10.3.2.2 Определение матрицы

Перечень материалов, приведенный в разделе 3, подразделяют на три типа матриц:

a) один основной компонент, например, оксид циркония;

b) два основных компонента, например, алюмосиликатные;

c) три или более основных компонентов, например, хромовые руды.

В первом случае в качестве матрицы может быть выбрано 100 %-ное содержание основного оксида, в который могут быть внесены поправки. Это позволяет с минимальными усилиями расширить диапазон калибровки. Калибровку микрокомпонентов проводят с использованием двухкомпонентных смесей, состоящих из основного и дополнительного оксидов, которые в сумме составляют 100 %.

В двух других случаях один компонент выбирают в качестве основного и с ним готовят двухкомпонентные диски в соответствии с 10.3.2.4. Обычно выбирают преобладающий оксид, например, SiO_2 — для алюмосиликатов. Отличие от первого случая заключается в том, что 100 %-ное содержание второго основного оксида принимают за нулевую точку для первого основного оксида. Калибровку этих двух основных оксидов производят из бинарной смеси этих компонентов. При линейном наложении коррекцию делают по 100 %-ному содержанию основного оксида (для основного оксида коррекцию делают по 100 %-ному содержанию второго основного оксида).

Коэффициенты массовой абсорбции обычно рассчитывают для внесения повторных изменений в двухкомпонентную смесь, состоящую из микрокомпонента и основного оксида, по 10.3.2.9—10.3.2.11.

10.3.2.3 Коррекция дрейфа

Дрейф спектрометра корректируют следующими способами:

a) по контрольным стандартным дискам (компенсация скорости счета).

При использовании этого метода для каждого элемента измеряют беспиковый фон (основу).

Контрольные стандартные диски — это стабильные образцы, которые содержат все определяемые элементы с концентрациями, которые позволяют получить скорости счета со статистической неопределенностью меньшей или равной статистической неопределенности калибровки. Перед началом калибровки регистрируют скорости счета для контрольных стандартных и используют их каждый раз перед первым измерением испытуемых дисков.

Скорость счета первого измерения, например, при первичной калибровке, и последнего измерения сохраняют и рассчитывают фактор корректировки для дрейфа показаний спектрометра.

Повторная калибровка (по методу b) необходима, если коэффициент дрейфа больше 1,3 и меньше 0,7 при максимальном дрейфе ± 30 %;

b) по стандартным дискам для корректировки дрейфа (стандартами ре-калибровки).

Чтобы компенсировать дрейф фона или чувствительности, используют серию стандартных дисков для корректировки дрейфа. Для каждого элемента в такой серии необходимо иметь образец с нулевым и максимально высоким содержанием компонента для обеспечения определяемого диапазона. Верхний предел диапазона измерения массовой доли должен превышать 0,6, умноженное на значение максимальной массовой доли определяемого оксида. Дополнительный стандартный диск, содержащий 100 % основного оксида, служит нулевой точкой для всех других компонентов (100 %-ное содержание второго основного компонента служит в качестве нулевой точки для первого основного компонента). В некоторых случаях, например, при наличии наложения линей, может появиться необходимость в альтернативе, например, 100 %-ное содержание SiO_2 не может служить в качестве нуля для Sr $L\alpha$ или 100 % -ное содержание TiO_2 для Ba $L\alpha$.

Объединение двух элементов, имеющих линейное наложение друг на друга в одном стандартном диске для корректировки погрешностей, является ошибкой.

Стандартные диски для корректировки дрейфа измеряют в ходе процесса калибровки, который может продолжаться несколько дней.

Примечание — Обычно стандартные диски для корректировки дрейфа не используют в качестве калибровочных.

Эти стандартные диски используют каждый раз при исследовании дисков. Программное обеспечение, поставляемое в качестве приложения к большинству измерительных приборов, автоматически проводит перекалибровку по результатам измерений для двух точек. При отсутствии такого программного обеспечения оно может быть встроено в собственное программное обеспечение пользователя по алгоритмам, приведенным в 11.3.

10.3.2.4 Стандартные диски для калибровки

Для двухкомпонентных смесей, состоящих из основного и определяемого оксидов, дополнительно к нулевой точке готовят следующее число стандартных дисков:

- не менее двух с приблизительно равномерным распределением концентраций при содержании определяемого оксида менее 2 %;

- не менее трех с приблизительно равномерным распределением концентраций при содержании определяемого оксида менее 10 %;

- не менее четырех с приблизительно равномерным распределением концентраций при содержании определяемого оксида менее 20 %;

- не менее одного 5 %-ного образца плюс 10 %, 20 %, 30 % и т. д. до следующего целого значения кратного 10 % выше диапазона калибровки, но не более 100 % при содержании определяемого оксида более 20 %.

Примечания

1 Допускается использовать многооксидные синтетические стандартные диски или комплект стандартных образцов (SeRM).

2 Допускается применение однородных проб, проанализированных аттестованными методами химического анализа, обеспечивающими требуемую точность измерения.

10.3.2.5 Расчет калибровочных коэффициентов

Строят график «интенсивность — концентрация» или «относительная интенсивность — концентрация». Если какая-либо точка не попала на график, проводят повторное измерение стандартного диска. Если точка снова не попадает на график, готовят новый диск.

Ввиду того, что большинство калибровок представляет собой прямые линии, используют линейные уравнения для описания зависимости интенсивности от концентрации, а затем рассчитывают неизвестные концентрации. Если калибровки имеют вид плавных кривых, их описывают одним из трех методов:

a) квадратным уравнением;

b) линейным уравнением с применением корректировки на массовую абсорбцию анализируемого оксида им самим. Это уравнение приблизительно тождественно квадратному уравнению и иногда для разработчиков программного обеспечения это единственный метод выражения квадратичной зависимости;

c) линейное уравнение с применением корректировки на массовую абсорбцию основным оксидом в анализируемом веществе.

Примечание — Не рекомендуется использовать эти уравнения при числе образцов менее 10.

Для кривых с очень большим радиусом кривизны, например, для оксида алюминия в алюмосиликатах, используют любой из трех указанных методов. Для ярко выраженных кривых используют метод c), но если зависимость остается нелинейной, то наряду с методом c) применяют альтернативные методы a) или b).

10.3.2.6 Стандартные диски для корректировки наложения линий

Во всех случаях используют стандартные диски, приведенные в 10.3.2.4. В случае матрицы, состоящей из одного основного компонента, этих стандартных образцов достаточно. Когда в матрице присутствуют два основных оксида, требуется дополнительный набор стандартных дисков для корректировки наложения линий примесного компонента на линии второго основного оксида. Эти стандартные диски состоят из двухкомпонентных смесей (примесного компонента и второго основного оксида), суммарная концентрация которых составляет 100 %. Количество примесного оксида, добавляемого в эти смеси, должно быть равно или больше, чем его максимальное количество при калибровке.

Примечание — Допускается использовать для определения коэффициентов корректировки массовой абсорбции по 10.3.2.8 набор двухкомпонентных стандартных дисков.

10.3.2.7 Корректировка наложения линий

При первичном определении значений коэффициентов калибровки, их рассчитывают в качестве неизвестных величин при измерении на спектрометре набора двухкомпонентных стандартных дисков по 10.3.2.4.

Содержания элементов, измеренные в двухкомпонентных смесях, регистрируют и используют для расчета корректировки наложения линий. Так как в наличии имеются комплекты таких стандартных дисков, существует возможность выявления ошибки в результатах путем сравнения. При расчете средних коэффициентов наложения линий большее значение придают стандартным дискам, содержащим большее количество мешающего элемента.

Корректировку по концентрации выполняют, если программное обеспечение не позволяет совместить корректировку дрейфа прибора с наложением линий. В этом случае сближение по интенсивности может привести к ошибкам, так как чувствительность кристаллов и датчиков изменяется с течением времени. Для корректировки по концентрации линейные наложения выражают как 1 % мешающего оксида, создающего наложение, эквивалентное x % анализируемого оксида, где x является коэффициентом наложения линий.

Эти корректировки повторяют в ходе проведения анализа вместе с корректировками массовой абсорбции.

Допускается использовать такой же подход для фоновых эффектов, хотя в случае с влиянием ZrO_2 на Na $K\alpha$ и Mg $K\alpha$ могут быть необходимы отношения второго порядка, если содержание ZrO_2 превышает 20 %.

Неитеративные поправки интенсивности могут быть предпочтительнее в случаях наложения сильных линий первого порядка с той же длиной волны, на которой идет регистрация кристалл-детектором. Выбор остается исключительно за лабораторией, но при этом тип корректировки и причину ее выбора указывают в отчете.

10.3.2.8 Стандартные диски для корректировки массовой абсорбции

Калибровочные стандартные диски по 10.3.2.4 используют для расчета коэффициентов, корректирующих массовую абсорбцию примесных компонентов основными компонентами. При необходимости калибровочные стандартные диски и метод по 10.3.2.6 используют для расчета коэффициентов, корректирующих массовую абсорбцию примесных компонентов вторыми основными компонентами и наоборот. Коэффициенты корректировки массовой абсорбции основных компонентов друг другом или примесными компонентами часто определяют как составляющие регрессий, полученные с использованием программного обеспечения прибора.

Стандартные диски для определения коэффициента корректировки массовой абсорбции примесных компонентов друг другом требуют использования трехкомпонентных смесей, состоящих из двух примесных компонентов с их максимальным содержанием и добавки основного оксида до 100 %.

Если нет других указаний, стандартные диски дублируют для проверки ошибки взвешивания. Но так как для создания двойного комплекта стандартных дисков даже для восьми примесных компонентов потребуется много времени, допускается использование альтернативного подхода при наличии предварительно рассчитанных эмпирических коэффициентов корректировки массовой абсорбции для одной и той же матрицы и рентгеновской трубки, или при наличии коэффициентов корректировки массовой абсорбции, рассчитанных теоретически.

Теоретические корректировки могут быть установлены изготовителем спектрометра, рассчитаны при помощи подходящего внутрифирменного программного обеспечения или при помощи другого имеющегося в продаже программного обеспечения. Модель, используемая для расчета теоретических коэффициентов корректировки массовой абсорбции, приведена в приложении F.

Допускается использовать значения, предварительно установленные на другом спектрометре, имеющем рентгеновскую трубку с тем же анодом, для аналогичного типа анализируемого материала в соответствии с разделом 3 и при таком же количественном соотношении плавень/проба.

Допускается использовать вместо полученных на специально изготовленных стандартных дисках теоретические и эмпирические коэффициенты корректировки массовой абсорбции при соблюдении следующих условий:

а) $\alpha_{ij} \times C_{ij} < 0{,}025$, (2)

где α_{ij} — коэффициент массовой абсорбции оксида, имеющего наложение на анализируемый оксид;

C_{ij} — максимальная концентрация, выраженная в процентах от мешающего оксида.

Примечание — Соблюдение условия а) ограничит погрешность при определении элемента до пяти частей в 1000, если ошибка используемого коэффициента массовой абсорбции равна 20 %;

b) коэффициент массовой абсорбции не связан с поглощением интенсивности линии определяемого элемента в месте наложения с линией мешающего элемента.

При несоблюдении условий а) или b) готовят синтетические стандартные диски для установки эмпирических коэффициентов корректировки массовой абсорбции.

Примечание — При проведении анализа допускается использовать разные значения угла отражения и возбуждающего напряжения (кВ). В этом случае измерение проводят при тех же условиях, при каких снимали коррекцию.

10.3.2.9 Модель для коэффициентов корректировки массовой абсорбции

$$nV_C = V_u\,(1 + \Sigma\alpha_{ij} \times C_j), \quad (3)$$

где α_{ij} — коэффициент массовой абсорбции мешающего оксида j при анализе оксида i;

C_{ij} — максимальная концентрация мешающего оксида i;

V_u — кажущаяся интенсивность, соотношение или концентрация анализируемого оксида (после корректировки на наложение линий или фоновый эффект), полученные со спектрометра для стандартного образца (значение перед поправкой);

V_c — действительная интенсивность или соотношение, полученные с графика калибровки, которая соответствует реальной концентрации определяемого элемента в стандартном образце; или, если используют концентрации, действительные концентрации (значение после поправки).

Для калибровки с помощью плавленых дисков более сложные условия обычно не требуются.

10.3.2.10 Расчет коэффициентов корректировки массовой абсорбции

Стандартные диски, используемые для определения коэффициентов корректировки массовой абсорбции, предназначены для определения каждой корректировки в отдельности и поэтому единичное влияние (3) вычисляют по формуле

$$\alpha_{ij} = \frac{V_C - V_u}{V_u \times C_j}. \quad (4)$$

Для всех значений V используют одни и те же значения, например, интенсивности, относительной интенсивности или концентрации.

Разность между параллельными определениями $\Delta\alpha_{ij}$ эмпирических значений коэффициентов массовой абсорбции должна быть $\Delta\alpha_{ij} \times C_j < 0{,}005$ по формуле (2).

В случае одиночного определения $\Delta\alpha_{ij} \times C_j < 0{,}005$, где $\Delta\alpha_{ij}$ — это разность между эмпирическим и теоретическим значением коэффициента. Если это условие не выполняется, соответствующие диски должны быть пересняты. Если результат снова не будет удовлетворительным, изготавливают новые диски для повторного определения коэффициентов массовой абсорбции.

10.3.2.11 Критерии определения теоретических коэффициентов массовой абсорбции

Для исключения необходимости подготовки большого числа стандартных дисков для расчета эмпирических корректировок поглощения допускается рассчитывать приемлемые теоретические корректировки, используя программное обеспечение, самостоятельно разработанное, официально приобретенное или разработанное изготовителем спектрометра.

Используемое программное обеспечение должно соответствовать следующим критериям:

a) используемая модель должна включать не только влияние массовой абсорбции на флуоресцентное излучение, но и на возбуждающее излучение. Последнее может быть расценено как одна длина волны;

b) используемая модель должна давать возможность определять угол падения (входа) возбуждающего излучения на образец и угол выхода из образца флуоресцентного излучения;

c) соотношение масса плавня/масса пробы считают постоянным;

d) матрица, использованная для расчета теоретических коэффициентов, должна соответствовать матрице, используемой для калибровки по 10.3.2.2.

В 10.3.2.5 приведены различные способы получения коэффициентов калибровки.

Большинство современных приборов не удовлетворяет вышеупомянутым требованиям. В этом случае коэффициенты должны быть проверены, как описано в 10.3.2.1.

Если программное обеспечение прибора не позволяет использовать коррекцию с помощью коэффициентов массовой абсорбции α, а использует фундаментальные параметры, правильность калибровки должна быть проверена с помощью сертифицированных стандартных образцов (CRM). В случае, когда сертифицированные стандартные образцы (CRM) недоступны, допускается использование стандартных образцов предприятия или синтетических стандартных дисков.

Если при проведении калибровки не требуется никаких коэффициентов корректировки массовой абсорбции основным оксидом для определяемого, то матрицей считают двухкомпонентную смесь, состоящую из оксида определяемого элемента и основного оксида матрицы.

Эффект добавления влияющего оксида заключается в замене основного оксида матрицы. Матрица — смесь максимального количества определяемого оксида, калиброванного с главным оксидом матрицы, составляющих в сумме 100 %.

Если коррекцию применяют для учета матричного эффекта главного оксида на определяемый оксид, то матрица — это 100 % определяемого оксида, и эффект добавления влияющего оксида заключается в замене определяемого оксида.

10.3.3 Многоэлементная калибровка

10.3.3.1 Калибровки по методам 10.3.1 и 10.3.2.1 получают с минимальным влиянием других элементов, и корректировки межэлементного влияния (поглощения излучения определяемого элемента) вычисляют с использованием двух- или трехкомпонентных литых дисков. Альтернативой является метод многоэлементной калибровки, в котором одновременно получают калибровки и оценивают влияния множества элементов на отдельно взятый элемент.

10.3.3.2 Серии калибровочных дисков из синтетических материалов или комплекты стандартных образцов (SeRM) по 10.2.2 готовят из реагентов высокой степени чистоты по 10.2.1, содержащих различные смеси определяемых элементов. Содержание определяемых элементов изменяется от диска к диску в пределах, охватывающих аналитический диапазон для каждого элемента, а также дают возможность проведения оценки наложения линий и межэлементного влияния.

Учитывая сложность математических расчетов поправочных коэффициентов, используют компьютерную программу многомерной регрессии M.V.R.

Число необходимых калибровочных дисков N зависит от числа определяемых компонентов, n, в программе анализа. Предварительную оценку числа N можно провести по формуле

$$N = n^2 + 1,$$

где n — общее число факторов, которые необходимо определить при помощи расчета регрессии, включая калибровочную кривую, линейную и фоновую корректировки, а также корректировку массовой абсорбции.

10.3.3.3 Для работы системы необходимо знание предполагаемых (ожидаемых) помех (интерференций), а также тщательное планирование состава дисков. Чем больше анализируемых компонентов в программе анализа, тем больше число необходимых дисков. При этом растет вероятность ошибок, например, ошибок взвешивания или пробоподготовки. Эти ошибки сложно выявить, но их следует учитывать при расчете показателей наложения.

Один из способов выявления ошибок заключается в подготовке двух экземпляров каждого из вариантов дисков для сравнения интенсивности каждого комплекта. Такой способ удвоит объем работ, необходимый для выполнения калибровки.

При большом объеме аналитической программы следует внимательно изучить программу M.V.R., чтобы убедиться в ее способности справиться с поставленной задачей.

10.3.4 Интервалы калибровки

В приложении А приведены типичные интервалы массовых долей для наиболее важных оксидов, содержащихся в испытуемых материалах, хотя этот метод не ограничивает количество определяемых оксидов.

Классификация огнеупоров по типам приведена в разделе 3. Однако при калибровке не стоит прибегать к этой классификации, так как, например, магнезитохромитовые, хромомагнезитовые огнеупоры и хромовая руда могут быть частью непрерывной серии, которая включена в одну калибровку. Еще одним из таких примеров является силикат магния, который может участвовать в одних и тех же калибровках и в межэлементной корректировке в качестве алюмосиликатных огнеупоров за исключением оксида магния, интервалы калибровки которого легко расширяются. Другие возможные комбинации приведены ниже, но список не является полным.

Если применена коррекция массовой абсорбции для оксида кремния оксидом алюминия и наоборот, а нулевая точка имеет избыточный вес, тогда должны быть сделаны калибровки от 0 % до 100 % отдельно для каждого оксида, которые точны на верхнем и нижнем краях диапазона. Несмотря на наличие этих поправок, калибровочные графики могут быть не линейны. В таком случае допускается описывать график с помощью квадратичной зависимости, но нельзя применять зависимость более высокого порядка.

Верхние и нижние границы расширенных графиков должны постоянно контролироваться с помощью подходящих синтетических стандартных дисков.

Циркон, AZS и алюмомагнезиальная шпинель могут представлять собой продолжение алюмосиликатного ряда.

Циркон может быть частью ряда материалов на основе диоксида циркония.

Доломит и известняк могут быть объединены в одну группу.

Магнезиальноглиноземистая шпинель может быть продолжением ряда материалов на основе оксида магния.

10.4 Калибровка с использованием комплекта стандартных образцов

10.4.1 Стандартные диски для калибровки

Калибровочные диски изготовляют, в основном, с использованием комплектов стандартных образцов (SeRM), примеры которых приведены в приложении Е. Желательно готовить калибровочные стандартные диски так, чтобы охватить диапазон содержаний компонента в анализируемых пробах. Если диапазон содержаний компонента в анализируемых пробах не охватывается этими стандартными образцами, допускается смешение комплектов стандартных образцов (SeRM) или добавление в них чистых реагентов. Если комплекты стандартных образцов (SeRM) используют для установления вида калибровки, то калибровку проверяют с использованием синтетического стандартного диска по приложению G.

Если для калибровки используют комплекты стандартных образцов (SeRM), разница между теоретическим значением (рассчитанным на основании массы реагентов, добавленных и выраженных в виде массовой доли в пробе) для синтетического стандартного диска и результатами, полученными в ходе калибровки, должна быть меньше, чем погрешность сертифицированных стандартных образцов (CRM) (приложение G).

10.4.2 Калибровочная кривая и уравнение

10.4.2.1 Построение калибровочной кривой

Для построения калибровочной кривой измеряют интенсивность флуоресцентного рентгеновского излучения стандартных дисков. Вычисляют (строят) зависимость интенсивности рентгеновского излучения от содержания компонентов в стандартных дисках для калибровочной кривой, описанной квадратным уравнением регрессии или уравнением линейной регрессии в соответствии с методом наименьших квадратов.

$$C_i = al_i^2 + bl_i + c, \qquad (5)$$

где C_i — содержание компонента i;

I_i — интенсивность рентгеновского излучения компонентом i;

a, b, c — коэффициенты (в случае линейного уравнения $\alpha = 0$).

10.4.2.2 Расчет калибровочного уравнения

Если не удается получить достаточно точную калибровочную кривую по 10.4.2.1, калибровочное уравнение рассчитывают по методу, указанному в приложении Н в виде формулы

$$C_i = (al_i^2 + bl_i + c)(1 + \Sigma a_j C_j) + I_j C_j, \qquad (6)$$

где C_i — концентрация анализируемого компонента;

α_j — коэффициент корректировки матрицы сопутствующего компонента j;

C_j — содержание сопутствующего компонента j;

C_j — коэффициент корректировки наложения линий для сопутствующего компонента j.

Точность калибровочной кривой рассчитывают по формуле (7).

Если значение превышает погрешность анализа, используют калибровочную формулу с коэффициентами корректировки сопутствующих компонентов.

$$s_i = \sqrt{\frac{\Sigma (C_i - C_i')^2}{N - \varnothing}}, \qquad (7)$$

где s_i — стандартная погрешность при расчете компонента i;

C_i' — содержание компонента i, полученное по калибровочной кривой, в процентах;

N — число дисков, используемых для построения калибровочной кривой;

$\varnothing$ — число полученных коэффициентов (для линейного уравнения равное двум, для квадратного — трем.)

Значение s_i может быть получено вместе с расчетом калибровочных кривых при помощи компьютера, соединенного с рентгенофлуоресцентным спектрометром.

В случае, когда стандартная погрешность расчета существенно уточнена, или, если стандартная погрешность меньше, чем требуемая погрешность анализа, желательно использовать калибровочное уравнение с коэффициентами корректировки сопутствующих компонентов.

Примечание — Корректировка наложения линий при калибровке с использованием комплекта стандартных образцов аналогична корректировке при калибровке с использованием реагентов по 10.3.2.6 и 10.3.2.7.

11 Корректировки

11.1 Корректировка наложения линий

Корректировки предпочтительно проводить на основе двухкомпонентных стандартных дисков. Корректировки выражают в процентном отношении определяемого оксида к мешающему по 10.3.2.7. В исключительных случаях допускается использовать корректировки «интенсивность на интенсивность».

При интерференции Zr на Hf $L\alpha$ используют Hf $L\beta$ или Hf Mα с высокоточным коллиматором. Следует обратить внимание на интерференцию Zr на Na $K\alpha$, Ca на Mg $K\alpha$ и Cr на Mn $K\alpha$.

11.2 Корректировка фона

Корректировку фона проводят аналогично 11.1, особенно в случае использования спектрометров с одновременной регистрацией. Альтернативой является использование единичного или двукратного измерения фона при использовании спектрометра с последовательной регистрацией. При измерении Na или Mg с применением Cr-рентгеновской трубки или при определении оксида с массовой долей менее 0,05 % используют беспиковый фон.

В качестве альтернативного подхода используют несколько калибровок с короткими интервалами, для которых изменения фона в пределах этих интервалов были незначительными.

Вычитание фона делает измерения независимыми как от физических различий, возникающих при подготовке пробы, так и от изменения первичного возбуждения.

В рентгенофлуоресцентной спектрометрии фон имеет три основных источника.

a) Рассеянное излучение рентгеновской трубки:

1) с той же энергией: излучение не может быть уменьшено, потому что оно соответствует энергии фотонов определяемого элемента.

Примечание — Не рекомендуется использовать аналитические линии по соседству с линиями от первичного излучения трубки (например, Mn $K\alpha$ при использовании Cr рентгеновской трубки). Исключением является применение фильтров для первичного пучка.

2) излучение более высокого порядка отражения, которое соответствует фотонам с энергией в два, три и четыре раза выше, чем у измеряемых фотонов в РФА с дисперсией по длине волны. При 50 кВ элементы более высокого порядка не возбуждаются.

b) Флуоресцентное излучение образца:

1) в спектре пробы присутствуют спектральные линии различных элементов 2-го, 3-го и 4-го порядка;

2) излучение с той же энергией от другого элемента, соответствующее пику другого типа, чем измеряемый (в случае неразделимой интерференции следует выбрать другую спектральную линию).

c) Излучение в результате рассеивания флуоресценции на кристалле. Это излучение зависит от типа пробы и кристалла-анализатора.

11.3 Коррекция дрейфа

Верхний и нижний предел каждого графика контролируют в ходе калибровки и для каждой партии проб. Для коррекции дрейфа изготавливают комплект реперных (или рекалибровочных) стандартных дисков по 10.3.2.3. Интенсивность R вычисляют по формуле

$$R = N_b + \frac{(N_s' - N_b') \times (N_t - N_b)}{N_t' - N_b'}, \quad (8)$$

где N_b — скорость счета, полученная первоначально для стандартного диска с нижним соотношением для выбранного элемента;

N_s' — скорость счета, полученная для образца или стандартного диска для соответствующего элемента;

N_b' — текущая скорость счета, полученная для стандартного диска с нижним соотношением для выбранного элемента;

N_t — скорость счета, полученная первоначально для стандартного диска с верхним соотношением для выбранного элемента;

N_t' — текущая скорость счета, полученная для стандартного диска с верхним соотношением для выбранного элемента.

При $N_b^{'} = 0$ и $N_t = 1$ формула (8) преобразуется в виде формулы

$$R = \frac{N_s^{'} - N_b^{'}}{N_t^{'} - N_b^{'}} \quad (9)$$

Примечание — Коррекция дрейфа, применяемая для фона, подходит также и для чувствительности.

11.4 Вычисление результатов

Обычно этапы b) — d), описанные ниже, требуют повторения. Как правило, корректировки массовой абсорбции применяют к абсолютной или относительной интенсивности после корректировки дрейфа; затем рассчитывают концентрации и полученный результат используют при наложении линий. Однако, если калибровки приближены к прямым линиям, то допускается применять корректировки массовой абсорбции к концентрациям, а повторения потребуют только этапы c) и d).

Корректировки наложения линий могут быть применены в виде «интенсивности на интенсивность» или «концентрации на концентрацию». Первый из описанных ниже способов не используют, когда измеряемая линия мешающего элемента значительно отличается по энергии от аналитической линии.

a) Коррекция дрейфа.

b) Пересчет относительных интенсивностей или скоростей счета на концентрации.

c) Коррекция массовой абсорбции.

d) Коррекции наложения линий.

e) Коррекции на относительное изменение массы при прокаливании для карбида вольфрама по приложению В.

Программное обеспечение должно обеспечивать коррекцию дрейфа (11.3) по двум точкам. При измерении беспикового фона коррекцию дрейфа проводят только в верхнем диапазоне калибровки, так как беспиковый фон служит нижней точкой. Коррекция может быть применена в виде отношения или восстановления значений, полученных для стандартных дисков дрейфа при калибровке исследуемого элемента.

11.5 Требования к программному обеспечению

11.5.1 Программное обеспечение должно обеспечивать получение регрессии на основании данных калибровки и иметь следующие характеристики:

a) возможность добавлять математический вес нулевой точке;

b) возможность удаления калибровочных стандартных дисков (для других элементов) из регрессии.

11.5.2 Обычная аналитическая программа, включающая около 10 оксидов, должна обеспечивать возможность сохранения всех наложений линий и коэффициентов приблизительно до 20 коррекций на один элемент для программы, рассчитанной на 10 элементов.

Более сложные программы, включающие большее число компонентов и более широкий диапазон концентраций, должны иметь большее число матричных корректировок.

Программа должна обеспечивать ввод коэффициентов межэлементных корректировок, наложения линий, калибровочных коэффициентов и данных о рекалибровке (о соотношениях) вручную, а также их редактирование. Это позволит вводить поправочные коэффициенты массовой абсорбции или другие коэффициенты, рассчитанные в автономном режиме.

После проведения первичной калибровки прибора новые требования могут вызвать необходимость расширения калибровок. В этом случае программа должна обеспечивать возможность корректировать калибровочные коэффициенты вручную или другим способом.

11.5.3 Для расчета результатов анализа часто бывают необходимы данные полученные другим методом (не рентгенофлуоресцентным анализом). При помощи спектрометра в режиме ручного управления или в режиме смены образцов можно получить следующие данные:

a) содержание оксида лития;

b) содержание оксида бора;

c) содержание фтора;

d) относительное изменение массы при прокаливании (даже если данные отрицательные, что имеет место при увеличении массы при прокаливании);

e) содержание других элементов или оксидов, встречающихся в менее распространенных материалах.

11.5.4 Коэффициенты коррекции массовой абсорбции и фоновые эффекты для оксида лития, оксида бора и фтора вместе с любыми другими элементами или оксидами, определенными без использования рентгеновской флуоресценции и обнаруженными в менее распространенных материалах, включают в повторный цикл вместе с данными концентрации, полученными при помощи спектрометра.

11.5.5 Должна существовать возможность внесения поправки в экспериментальные выходные данные концентрации, учитывающие изменение массы при прокаливании и наличие примесей в виде карбида вольфрама, а также поправок, учитывающих изменение массы при прокаливании карбида вольфрама.

11.5.6 Корректировки массовой абсорбции представляют в виде «концентрация на интенсивность» за исключением случаев, когда калибровки представляют собой практически прямые линии и могут быть представлены в виде «концентрация на концентрацию».

11.5.7 соотношение между образцом и двумя плавнями, которые используют одновременно; линии должны быть в виде «концентрация на концентрацию», но желательно иметь дополнительную возможность использования вида «интенсивность на интенсивность» и «концентрация на интенсивность».

11.5.8 Повторение межэлементных корректировок должно обеспечивать сходимость выдаваемым результатам (в пределах массовой доли 0,001 %) или число повторений должно быть достаточно для восстановления режима (как правило, достаточно 5 циклов), или и то и другое.

12 Воспроизводимость и повторяемость

12.1 Испытания на плавкость

Испытания на плавкость проводят в следующих случаях:

a) для подтверждения, что метод плавления отвечает всем необходимым требованиям;

b) при изменении режима подготовки пробы, например, с ручного на автоматический, или при изменении метода плавления;

c) при применении другого вида плавня или массового отношения плавень/проба.

Для каждого плавня, используемого в лаборатории, и для каждого массового отношения плавень/проба накапливают статистические данные подготовки проб. Для набора статистических данных каждый плавень и каждое соотношение плавень/проба испытывают отдельно.

Испытания на повторяемость проводят с использованием не менее 6 дисков, изготовленных так же, как соответствующие сертифицированные стандартные образцы (CRM), приведенные в приложении I.

Диски измеряют вместе на рентгенофлуоресцентном спектрометре в течение выбранного времени счета для уменьшения ошибки статистической изменчивости до незначительного уровня относительно ошибки плавления. Определяют значение погрешности при плавлении и счете в соответствии с приложением I.

Стандартные отклонения вычисляют для каждого определяемого оксида. Если для какого-либо оксида стандартное отклонение превышает значение, определенное в соответствии с приложением I, то изменяют метод плавления или проводят анализ по другим нормативным документам и настоящий стандарт на него не распространяется.

Примечание — При плавлении железа, никеля и кобальта могут возникнуть проблемы, связанные с восстановлением этих металлов и возможностью сплавления с материалом сосуда для плавления. Плавление более окисленных форм этих металлов может уменьшить стандартное отклонение до допустимого уровня, например, обезвоженный нитрат лития может быть эффективным в качестве окислителя

12.2 Частота приборных испытаний

Испытания приборов по 12.3—12.7 проводят:

a) при первичной настройке прибора, первичном опробовании метода калибровки или метода подготовки пробы

b) после внесения значительных изменений в прибор, например, замена рентгеновской трубки или окна счетчика;

c) регулярно — 1 раз в год.

12.3 Максимально допустимые различия между держателями образцов

Замену держателей образцов производят после монтажа спектрометра, перед началом испытаний по данному методу или при возникновении неисправности хотя бы одного из держателей образца.

Примечание — Испытание не проводят, если поверхность, на которую устанавливают образец, является частью измерительного прибора и не зависит от держателя образца.

Стандартный образец из 100 %-ного чистого оксида кремния испытывают десять раз в каждом из держателей образца, который будет использован для последующих анализов путем замены диска между каждым измерением.

Вычисляют среднее арифметическое значение отношения интенсивности к концентрации для каждого держателя. Испытания повторяют для всех держателей образца, затем рассчитывают общее среднее арифметическое для всех держателей, за исключением держателей, результаты испытания которых являются грубыми промахами.

Держатель отбраковывают, если отклонение результата от общего среднего превышает значения, приведенные в приложении G.

Допускается использовать держатель после устранения причин отклонения.

12.4 Положение образца при измерении

Образец из 100 % чистого оксида кремния испытывают десять раз в каждом возможном положении при определении каждого анализируемого элемента. Испытания выполняют при наличии на спектрометре более одного положения для измерения или после установки или ремонта одной из деталей спектрометра.

Полученные результаты для каждого положения должны находиться в пределах:

- ± 0,2 % от среднего значения массовой доли SiO_2;
- ± предел обнаружения от среднего значения массовой доли для компонентов, присутствующих в малых количествах.

Если результаты выходят за указанные пределы, необходимо провести дополнительную настройку прибора.

12.5 Инструментальная погрешность

Для партий дисков, испытания которых проводят более 1 ч, контролируют среднесрочный дрейф спектрометра от 8 до 10 ч или в течение более продолжительного времени. Соответствующие сертифицированные стандартные образцы (CRM) измеряют одним из следующих способов:

a) диск, изготовленный из сертифицированного стандартного образца (CRM), измеряют с интервалом в 1 ч. Разность результатов анализа, полученных при измерениях, должна быть в пределах допусков, приведенных в приложении G.

Если результаты измерения сертифицированного стандартного образца (CRM) не соответствуют значениям, приведенным в таблице G.1, проводят повторные испытания всех образцов, измеренных после обнаружения несоответствия;

b) Устанавливают, что результат измерения для диска, изготовленного из сертифицированного стандартного образца (CRM) за последние шесть месяцев или после последнего ремонта или сервисного обслуживания прибора (в зависимости от того, какой период короче), измеряемого как описано в a), отвечает критериям, приведенным в Приложении G.

Для этого проводят измерение диска каждый час в течение суммарного времени анализа (не более суток) максимальной партии проб, подлежащих анализу. Затем достаточно измерять диск из CRM только в начале и в конце процесса анализа. Разница между такими аналитическими результатами также должна быть в пределах допусков, указанных в G.1 c).

При не выполнении этого условия проводят повторные измерения всех образцов, измеренных через 1 ч после начала анализа испытания этой партии.

Примечание — Альтернативным методом контроля дрейфа прибора является наблюдение за результатами измерения контрольного диска в начале и в конце процесса анализа.

12.6 Последовательные системы

Для спектрометров с последовательной регистрацией или спектрометров с одновременной регистрацией, имеющих гониометр, регистрирующие устройства необходимо выставить точно на пики аналитических линий. Производители приборов предоставляют программы и специальные стандартные образцы, обеспечивающее это условие. При отсутствии программ и специальных стандартных образцов оператор сам устанавливает углы θ и 2θ для кристалла и детектора соответственно.

Для линий, используемых при установке гониометра, требуется не менее двух стандартных дисков, не содержащих интерферирующие элементы, и для каждой комбинации кристалл/детектор (включая многослойные кристаллы).

Испытания проводят после установки гониометра перед использованием данного метода и после ежегодного обслуживания или ремонта системы гониометра.

Рекомендуется обнулять гониометр ежедневно или непосредственно перед использованием (если его редко используют) для систем с отсутствием механической связи между θ и 2θ, например, для системы муаровой (интерференционной) полосы.

12.7 Время работы вхолостую (мертвое время)

Время работы вхолостую — время, когда счетчик не реагирует из-за занятости подсчетом предшествующих импульсов.

Мертвое время допускается сокращать одним из следующих методов:

a) использование датчика в пределах линейного диапазона отклика (реакции);

Примечание — Фактически для большинства определяемых примесей отклик будет линейным.

b) использование электронного корректора мертвого времени для создания линейного отклика;

c) расчет мертвого времени и введение в расчеты необходимых математических корректировок для каждого детектора.

12.8 Другие испытания

Если никаких ошибок не выявлено, выполняют инструкции фирмы-поставщика приборов.

12.9 Подача газа

Важным фактором для предотвращения дрейфа чувствительности проточного пропорционального счетчика является температура газового баллона и соединительного трубопровода. Длина трубопровода должна быть максимально короткой. Трубопровод располагают, по возможности, в помещении со спектрометром и контролируемой температурой.

Баллон с газом хранят в том же помещении, что и спектрометр, если это допускается правилами пожарной безопасности и техники безопасности. Если это невозможно, баллон хранят в шкафу с контролем температуры (± 2 °С) или в другом месте, обеспечивающим поддержание постоянной комнатной температуры.

Новые баллоны перед использованием выдерживают в течение 2 часов в помещении для выравнивания температуры баллона с температурой помещения.

Не допускается использовать баллоны, заполненные газом менее чем на 10 % из-за изменения состава газа.

13 Контроль точности по сертифицированным стандартным образцам (CRM)

13.1 Проверка правильности калибровок, построенных по синтетическим дискам

Диск, подготовленный из сертифицированного стандартного образца (CRM), анализируют на спектрометре с каждой партией испытуемых дисков. Полученные результаты должны соответствовать приложению G. Перечень сертифицированных стандартных образцов (CRM) приведен в приложении G. (10.4.1 и приложение G).

Измерение повторяют, если результаты анализа сертифицированных стандартных образцов выходят за допускаемые пределы, приведенные в приложении G.

Если результаты повторных измерений не соответствуют указанным пределам, из сертифицированных стандартных образцов (CRM) готовят новые диски и анализируют их.

Если результаты испытаний вновь приготовленных дисков выходят за установленные пределы, то необходимо принять соответствующие меры и провести повторную калибровку.

13.2 Проверка правильности калибровок, построенных по комплектам стандартных образцов (SeRM)

Диски, подготовленные из комплектов стандартных образцов (SeRM), измеряют на спектрометре с каждой партией дисков. Полученные результаты должны соответствовать приложению G.

13.3 Новые диски из сертифицированных стандартных образцов (CRM) или синтетические стандартные диски, используемые для проверки калибровок по комплектам стандартных образцов (SeRM)

Диски готовят из сертифицированных стандартных образцов (CRM) (смотри приложение D) и сравнивают результаты со значениями, приведенными в Приложении G в следующих случаях:

a) при замене партии плавня;

b) при изменении способа подготовки пробы;

c) каждые полгода, за исключением тех случаев, когда установлено, что диски, изготовленные из сертифицированных стандартных образцов, и синтетические стандартные диски стабильны и не загрязняются в течение продолжительного времени.

14 Определение пределов обнаружения

Предел обнаружения D, %, вычисляют по формуле

$$D = \frac{3}{S} \times \sqrt{2R_b} \ , \qquad (10)$$

где S — чувствительность определения оксида, выраженная как скорость счета в процентах;

R_b — скорость счета, полученная для этого оксида в стандартном диске, состоящем из 100 %-ного матричного оксида определенного класса анализируемого материала.

Скорость счета для определения S и R_b должна быть получена за одинаковый промежуток времени.

Для алюмосиликатов в качестве нулевой матрицы для оксидов принимают 100 % SiO_2 за исключением случая, когда анализируют сам SiO_2. Для SiO_2 в качестве нулевой матрицы используют 100 % Al_2O_3.

Для материалов с одним главным оксидом, например, для магнезитовых и цирконистых огнеупоров, предел обнаружения основного оксида не требуется.

15 Выполнение измерений и контроль качества результатов

15.1 Алгоритм выполнения измерений

Выполняют два параллельных определения массовой доли С, компонентов (элементов или оксидов элементов) в условиях повторяемости.

Примечание — Параллельными определениями считают результаты измерений двух дисков, приготовленных из одной пробы.

Допускается внесение корректировок в результаты измерений массовой доли компонентов, учитывающих влияние химического состава, структуры и других физико-химических характеристик анализируемых проб.

15.2 Обработка и представление результатов измерений

15.2.1 Проверка приемлемости результатов, обработка результатов измерений

Абсолютное расхождение результатов полученных параллельных определений C_1 и C_2 сравнивают с пределом повторяемости r, таблица 1.

Если абсолютное расхождение между результатами не превышает r

$$|C_1 - C_2| \le r, \qquad (11)$$

оба определения признают приемлемыми и в качестве окончательного результата принимают их среднее арифметическое значение. Если абсолютное расхождение превышает r, дополнительно готовят два диска из той же пробы и выполняют определения в условиях повторяемости. Абсолютное расхождение между результатами четырех определений сравнивают с критическим диапазоном результатов для четырех параллельных определений $CR_{0,95}$ (4), таблица 1. Если максимальное расхождение между результатами четырех определений не превышает критический диапазон $CR_{0,95}$ (4)

$$|C_{max} - C_{min}| \le CR_{0,95} \ (4), \qquad (12)$$

результаты признают приемлемыми и в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое четырех определений.

Если условие (12) не выполняется, то в качестве окончательного результата принимают медиану четырех определений

$$\overline{C} = \frac{C_{(2)} + C_{(3)}}{2}, \qquad (13)$$

где $C_{(2)}$ — второй наименьший результат;

$C_{(3)}$ — третий наименьший результат.

В этом случае выясняют и устраняют причины повышенного разброса результатов измерений.

15.2.2 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений

Не реже одного раза в смену или одновременно с каждой партией анализируемых дисков проводят анализ стандартного образца с погрешностью аттестации, не превышающей половину погрешности метода измерений.

Результаты анализа признают удовлетворительными, если отклонение результата измерения массовой доли компонента в стандартном образце $\overline{C}$ от аттестованного значения C_{am} не превышает норматив контроля K_T, таблица 1

$$\left|\overline{C} - C_{am}\right| \le K_T. \qquad (14)$$

При невыполнении условия (14) измерения повторяют. При повторном невыполнении этого условия измерения прекращают до выявления и устранения причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

15.2.3 Обработка результатов измерений

Результат измерений записывают в виде формулы

$$\overline{C} \pm \Delta, \ (P = 0{,}95), \qquad (15)$$

где Δ — граница интервала погрешности $P = 0{,}95$, таблица 1.

Примечания

1 Значение Δ соответствует расширенной неопределенности U с коэффициентом охвата k равным 2.

2 Допускается вместо указания погрешности и доверительной вероятности результатов измерений приводить ссылку на настоящий стандарт.

Если за окончательный результат измерений принимают медиану, то его представляют без указания границ интервала погрешности. Для значений массовой доли компонентов, находящихся за пределами диапазонов измерений по таблице 1, но не выходящих за границы калибровочных интервалов по приложению А, границы интервалов погрешности не указывают.

15.3 Статистический анализ качества результатов измерений

По результатам контроля правильности и внутрилабораторной прецизионности проводят статистический анализ за установленный контролируемый период.

При сопоставлении результатов измерений, полученных в разных лабораториях, проводят их сравнение в соответствии с 15.3.3.

15.3.1 Контроль правильности результатов измерений

15.3.1.1 Для контроля правильности результатов измерений проводят выборочное сравнение результатов рентгенофлуоресцентного анализа с результатами химического анализа, выполняемого аттестованными методами.

Примечание — Применение для контроля правильности независимого химического метода анализа позволяет обеспечить сопоставимость результатов измерений при использовании различных способов пробоподготовки (плавление или прессование).

15.3.1.2 Число результатов при контроле правильности должно быть не менее 0,3 % от общего числа результатов измерений за контролируемый период.

15.3.1.3 Правильность измерений считают удовлетворительной, если число расхождений результатов спектрального и химического анализов, превышающих норматив контроля K_{x-c} по таблице 1, составляет не более 5 % от числа проконтролированных результатов.

15.3.2 Контроль внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности результатов измерений

15.3.2.1 Для контроля внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности результатов измерений выполняют определение массовой доли компонентов в проанализированных ранее пробах, изменяя влияющие факторы: время, лаборанты и т.д.

15.3.2.2 Число повторных измерений должно быть не менее 0,3 % от общего числа измерений за контролируемы период.

15.3.2.3 Внутрилабораторную (промежуточную) прецизионность результатов измерений считают удовлетворительной, если число расхождений результатов первичного и повторного анализа, превышающих допускаемые значения $R_Л$ по таблице 1, не превышает 5 % от числа проконтролированных результатов.

15.3.3 Контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Результаты, полученные в двух лабораториях, признают приемлемыми, если абсолютное расхождение между ними не превышает предела воспроизводимости R по таблице 1.

Таблица 1 — Значения пределов повторяемости, воспроизводимости и нормативы контроля в процентах

Массовая доля компонента, %	Пределы допускаемой погрешности анализа ± Δ (P = 0,95)	Предел повторяемости r (P = 0,95)	Критический диапазон $CR_{0,95}(4)$ (P = 0,95)	Предел воспроизводимости R (P = 0,95)	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики $\sigma_{ст}$ (P = 0,90)	Норматив контроля точности		Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $R_л$ (P = 0,95)
						K_T (P = 0,90)	$K_{х-с}$ (P = 0,95)	
Оксид магния								
От 0,05 до 0,10 вкл.	0,025	0,025	0,032	0,036	0,018	0,018	0,029	0,030
Св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,04	0,04	0,05	0,05	0,03	0,03	0,04	0,04
» 0,2 » 0,5 »	0,06	0,05	0,07	0,08	0,04	0,04	0,06	0,06
» 0,5 » 1,0 »	0,08	0,08	0,10	0,11	0,06	0,06	0,09	0,09
» 1,0 » 2,0 »	0,11	0,11	0,14	0,16	0,08	0,08	0,13	0,13
» 2,0 » 5 »	0,18	0,18	0,18	0,25	0,12	0,12	0,20	0,20
» 5 » 10 »	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3	0,4
» 10 » 20 »	0,4	0,4	0,5	0,5	0,3	0,3	0,4	0,4
» 20 » 50 »	0,6	0,6	0,7	0,8	0,4	0,4	0,6	0,7
» 50 » 99 »	0,8	0,8	1,0	1,1	0,6	0,6	0,9	0,9
Оксид алюминия								
От 0,010 до 0,020 вкл.	0,013	0,013	0,017	0,018	0,009	0,009	0,015	0,015
Св. 0,02 до 0,05 вкл.	0,020	0,020	0,026	0,028	0,014	0,014	0,022	0,023
» 0,05 » 0,10 »	0,03	0,03	0,04	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03
» 0,10 » 0,20 »	0,04	0,04	0,05	0,06	0,03	0,03	0,05	0,05
» 0,20 » 0,5 »	0,07	0,06	0,08	0,09	0,05	0,05	0,07	0,08
» 0,5 » 1,0 »	0,09	0,09	0,12	0,13	0,06	0,06	0,10	0,11
» 1,0 » 2,0 »	0,13	0,12	0,16	0,18	0,09	0,09	0,14	0,15
» 2,0 » 5 »	0,20	0,20	0,26	0,29	0,14	0,14	0,23	0,24
» 5 » 10 »	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3	0,4
» 10 » 20 »	0,4	0,4	0,5	0,5	0,3	0,3	0,5	0,5
» 20 » 50 »	0,7	0,6	0,8	0,9	0,5	0,5	0,7	0,8
» 50 » 99 »	0,9	0,9	1,2	1,3	0,6	0,6	1,0	1,1

Продолжение таблицы 1

Массовая доля компонента, %	Пределы допускаемой погрешности анализа ± Δ (P = 0,95)	Предел повторяемости r (P = 0,95)	Критический диапазон $CR_{0,95}(4)$ (P = 0,95)	Предел воспроизводимости R (P = 0,95)	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики $\sigma_{ст}$ (P = 0,90)	Норматив контроля точности		Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $R_л$ (P = 0,95)
						$K_т$ (P = 0,90)	$K_{х-с}$ (P = 0,95)	
Оксид кремния								
От 0,010 до 0,020 вкл.	0,009	0,009	0,012	0,013	0,006	0,006	0,010	0,011
Св. 0,020 до 0,05 вкл.	0,014	0,014	0,018	0,020	0,010	0,010	0,016	0,016
» 0,05 » 0,10 »	0,022	0,022	0,028	0,031	0,015	0,015	0,025	0,026
» 0,10 » 0,20 »	0,03	0,03	0,04	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03
» 0,20 » 0,5 »	0,05	0,04	0,06	0,06	0,03	0,03	0,05	0,05
» 0,5 » 1,0 »	0,07	0,06	0,08	0,09	0,05	0,05	0,07	0,08
» 1,0 » 2,0 »	0,09	0,09	0,12	0,13	0,06	0,06	0,10	0,11
» 2,0 » 5 »	0,15	0,14	0,19	0,20	0,10	0,10	0,16	0,17
» 5 » 10 »	0,22	0,22	0,28	0,31	0,15	0,15	0,25	0,26
» 10 » 20 »	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
» 20 » 50 »	0,5	0,4	0,6	0,6	0,3	0,3	0,5	0,5
» 50 » 99 »	0,7	0,6	0,8	0,9	0,5	0,5	0,7	0,8
Оксид кальция	0,03	0,03	0,04	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03
От 0,05 до 0,10 вкл.	0,04	0,04	0,05	0,06	0,03	0,03	0,05	0,05
Св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,06	0,06	0,08	0,09	0,05	0,05	0,07	0,08
» 0,20 » 0,5 »	0,09	0,09	0,12	0,13	0,06	0,06	0,10	0,11
» 0,5 » 1,0 »	0,13	0,13	0,17	0,19	0,09	0,09	0,15	0,15
» 1,0 » 2,0 »	0,22	0,22	0,22	0,31	0,15	0,15	0,25	0,26
» 2,0 » 5 »	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,34	0,35
» 5 » 10 »	0,4	0,4	0,5	0,6	0,3	0,3	0,5	0,5
» 10 » 20 »	0,7	0,6	0,8	0,9	0,5	0,5	0,7	0,8
» 20 » 50 »	0,9	0,9	1,2	1,3	0,6	0,6	1,0	1,1
» 50 » 99 »								
Оксид титана								
От 0,10 до 0,20 вкл.	0,04	0,04	0,05	0,05	0,02	0,02	0,04	0,04
Св. 0,20 до 0,5 вкл.	0,05	0,05	0,07	0,08	0,04	0,04	0,06	0,06
» 0,5 » 1,0 »	0,08	0,08	0,10	0,11	0,05	0,05	0,09	0,09
» 1,0 » 2,0 »	0,11	0,11	0,14	0,16	0,08	0,08	0,12	0,13
» 2,0 » 5 »	0,18	0,17	0,23	0,25	0,12	0,12	0,20	0,21

Продолжение таблицы 1

Массовая доля компонента, %	Пределы допускаемой погрешности анализа ± Δ (P = 0,95)	Предел повторяемости r (P = 0,95)	Критический диапазон $CR_{0,95}(4)$ (P = 0,95)	Предел воспроизводимости R (P = 0,95)	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики $\sigma_{ст}$ (P = 0,90)	Норматив контроля точности		Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $R_л$ (P = 0,95)
						$K_т$ (P = 0,90)	$K_{х-с}$ (P = 0,95)	
Оксид железа (III)								
От 0,010 до 0,020 вкл.	0,007	0,007	0,009	0,010	0,005	0,005	0,008	0,008
Св. 0,020 до 0,05 вкл.	0,011	0,011	0,014	0,015	0,007	0,007	0,012	0,013
» 0,05 » 0,1 »	0,016	0,015	0,020	0,022	0,011	0,011	0,018	0,018
» 0,1 » 0,2 »	0,022	0,021	0,028	0,030	0,015	0,015	0,024	0,025
» 0,2 » 0,5 »	0,04	0,03	0,05	0,05	0,02	0,02	0,04	0,04
» 0,5 » 1,0 »	0,05	0,05	0,06	0,07	0,03	0,03	0,06	0,06
» 1,0 » 2,0 »	0,07	0,07	0,09	0,10	0,05	0,05	0,08	0,08
» 2,0 » 5 »	0,11	0,11	0,14	0,16	0,08	0,08	0,12	0,13
» 5 » 10 »	0,16	0,15	0,20	0,22	0,11	0,11	0,18	0,19
» 10 » 20 »	0,22	0,21	0,28	0,30	0,15	0,15	0,24	0,25
» 20 » 50 »	0,3	0,3	0,4	0,5	0,2	0,2	0,4	0,4
» 50 » 70 »	0,5	0,5	0,6	0,7	0,3	0,3	0,6	0,6
Оксид хрома (III)								
От 0,2 до 0,5 вкл.	0,04	0,04	0,05	0,05	0,02	0,02	0,04	0,04
Св. 0,5 до 1,0 вкл.	0,06	0,06	0,07	0,08	0,04	0,04	0,07	0,07
» 1,0 » 2,0 »	0,08	0,08	0,10	0,12	0,06	0,06	0,09	0,10
» 2,0 » 5 »	0,13	0,13	0,17	0,18	0,09	0,09	0,14	0,15
» 5 » 10 »	0,18	0,18	0,24	0,26	0,13	0,13	0,20	0,22
» 10 » 20 »	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3	0,4
» 20 » 50 »	0,4	0,4	0,5	0,6	0,3	0,3	0,5	0,5
» 50 » 70 »	0,5	0,5	0,6	0,7	0,4	0,4	0,6	0,6
Оксид калия								
От 0,10 до 0,20 вкл.	0,04	0,04	0,05	0,05	0,03	0,03	0,04	0,04
Св. 0,20 до 0,5 вкл.	0,06	0,06	0,07	0,08	0,04	0,04	0,07	0,07
» 0,5 » 1,0 »	0,08	0,08	0,11	0,12	0,06	0,06	0,09	0,10
» 1,0 » 2,0 »	0,12	0,11	0,15	0,16	0,08	0,08	0,13	0,14
» 2,0 » 5 »	0,19	0,18	0,24	0,26	0,13	0,13	0,21	0,22
» 5 » 10 »	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3	0,4
» 10 » 20 »	0,4	0,4	0,5	0,5	0,3	0,3	0,4	0,4

Продолжение таблицы 1

Массовая доля компонента, %	Пределы допускаемой погрешности анализа ± Δ (P = 0,95)	Предел повторяемости r (P = 0,95)	Критический диапазон $CR_{0,95}$ (4) (P = 0,95)	Предел воспроизводимости R (P = 0,95)	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики $\sigma_{ст}$ (P = 0,90)	Норматив контроля точности		Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $R_л$ (P = 0,95)
						K_T (P = 0,90)	$K_{х-с}$ (P = 0,95)	
Оксид фосфора (V)								
От 0,10 до 0,20 вкл.	0,016	0,015	0,020	0,022	0,011	0,011	0,017	0,018
Св. 0,20 до 0,05 вкл.	0,04	0,04	0,06	0,06	0,03	0,03	0,05	0,05
» 0,5 » 1,0 »	0,09	0,08	0,11	0,12	0,06	0,06	0,10	0,10
» 1,0 » 2,0 »	0,13	0,12	0,16	0,17	0,09	0,09	0,14	0,15
» 2,0 » 5 »	0,20	0,19	0,25	0,27	0,14	0,14	0,22	0,23
Оксид циркония (IV)								
От 0,5 до 1,0 вкл.	0,06	0,06	0,08	0,09	0,05	0,05	0,07	0,08
Св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,09	0,09	0,12	0,13	0,06	0,06	0,10	0,11
» 2,0 » 5 »	0,14	0,14	0,19	0,20	0,10	0,10	0,16	0,17
» 5 » 10 »	0,20	0,20	0,26	0,29	0,14	0,14	0,23	0,24
» 10 » 20 »	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3	0,4
» 20 » 50 »	0,5	0,4	0,6	0,6	0,3	0,3	0,5	0,5
» 50 » 99 »	0,6	0,6	0,8	0,9	0,5	0,5	0,7	0,8
Оксид натрия								
От 0,05 до 0,10 вкл.	0,03	0,03	0,04	0,05	0,02	0,02	0,04	0,04
Св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,04	0,04	0,05	0,05	0,03	0,03	0,04	0,04
» 0,20 » 0,5 »	0,06	0,06	0,07	0,08	0,04	0,04	0,07	0,07
» 0,5 » 1,0 »	0,08	0,08	0,11	0,12	0,06	0,06	0,09	0,10
» 1,0 » 2,0 »	0,12	0,11	0,15	0,16	0,08	0,08	0,13	0,14
» 2,0 » 5 »	0,19	0,18	0,24	0,26	0,13	0,13	0,21	0,22
» 5 » 10 »	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3	0,4
» 10 » 20 »	0,4	0,4	0,5	0,5	0,3	0,3	0,4	0,4

Окончание таблицы 1

Массовая доля компонента, %	Пределы допускаемой погрешности анализа ± Δ (P = 0,95)	Предел повторяемости r (P = 0,95)	Критический диапазон $CR_{0,95}(4)$ (P = 0,95)	Предел воспроизводимости R (P = 0,95)	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики $\sigma_{ст}$ (P = 0,90)	Норматив контроля точности		Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $R_л$ (P = 0,95)
						K_T (P = 0,90)	$K_{х-с}$ (P = 0,95)	
Оксид серы (VI)								
Св. 0,05 до 0,10 вкл.	0,03	0,03	0,04	0,05	0,02	0,02	0,04	0,04
От 0,10 до 0,20 вкл.	0,04	0,04	0,06	0,06	0,03	0,03	0,05	0,05
» 0,2 » 0,5 »	0,08	0,09	0,11	0,12	0,06	0,06	0,10	0,10
» 0,5 » 1,0 »	0,11	0,12	0,16	0,17	0,08	0,08	0,14	0,14
» 1,0 » 2,0 »	0,18	0,19	0,26	0,28	0,14	0,14	0,22	0,23
» 2,0 » 5 »	0,28	0,30	0,39	0,43	0,21	0,21	0,34	0,36
» 5 » 10 »	0,4	0,4	0,5	0,6	0,3	0,3	0,5	0,5
» 10 » 20 »	0,5	0,6	0,6	0,8	0,4	0,4	0,6	0,7

Примечания

1 Значения показателей точности установлены на основании межлабораторных сравнительных испытаний и данных, приведенных в приложении I.

2 Лаборатория может самостоятельно устанавливать значение $R_л$, но не больше значения, приведенного в таблице.

16 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях или *документ о качестве* должен содержать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) наименование и адрес лаборатории;

c) имя (наименование) и адрес заказчика;

d) уникальный идентификационный номер отчета или *документа о качестве*, например, серийный номер;

e) на каждом листе отчета или *документа о качестве*, должен быть проставлен идентификатор страницы, например, серийный номер сертификата или отчета с уникальным номером страницы в виде «страница — из — страниц»;

f) дату получения пробы для проведения испытания и дату испытания;

g) дату выдачи отчета или документа о качестве;

h) результаты и их обоснование; массовая доля компонента должна быть выражена в процентах;

i) подпись и расшифровку подписи ответственного лица или лиц, которые подписывают и несут ответственность за содержание отчета или документа о качестве, или эквивалентная форма технического заключения;

j) четкую идентификацию проверяемых проб, включая маркировку, присвоенную заказчиком, а также маркировку любого рода, содержащую информацию о номере, соответствующем партии или серии;

k) выявленные нарушения или отклонения от настоящего стандарта;

l) подробную информацию об отборе и подготовке проб;

m) установленную погрешность калибровки, по которой получили результаты анализа (эта информация необходима для отчетов и документа о качестве, где важна достоверность или применимость результатов анализа, или где этого требуют инструкции заказчика, или где погрешность влияет на соответствие техническим требованиям или допускаемым отклонениям);

n) другую имеющуюся информацию по требованию заказчика, которая может быть важна для проверки правильности или применимости результатов испытания.

17 Требования безопасности

При выполнении измерений следует соблюдать требования, регламентированные следующими нормативными документами:

- основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности по [10];

- электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019;

- организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004;

- требования пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004;

- средства пожаротушения ГОСТ 12.4.009;

- требования инструкций по технике безопасности, действующих в лаборатории.

Приложение А
(рекомендуемое)

Диапазоны и необходимые пределы обнаружения

В таблицах А.1—А.8 приведены диапазоны и необходимые пределы обнаружения наиболее часто анализируемых оксидов для каждого типа огнеупоров соответственно.

Примечание — Нижняя точка — предел обнаружения, если не оговорено иначе.

Таблица А.1 — Высокоглиноземистые, алюмосиликатные и другие силикаты

В процентах

Оксид	Диапазон
Глинозем (Al_2O_3)	От 1 до 99[a]
Кремнезем (SiO_2)	от 0,05 до 99[a]
Диоксид титана (TiO_2)	от 0,01 до 5
Оксид железа (III) (Fe_2O_3)	от 0,01 до 20
Оксид кальция (CaO)	от 0,01 до 5
Оксид кальция (CaO)[b]	от 0,01 до 70
Оксид магния (MgO)	от 0,03 до 5
Оксид магния (MgO)[b]	от 0,03 до 50
Оксид натрия (Na_2O)	от 0,05 до 10
Оксид калия (K_2O)	от 0,01 до 5
Оксид вольфрама (WO_3)	от 0,02 до 2
Оксид кобальта (CO_3O_4)[c]	от 0,01 до 1
Оксид никеля (NiO)[c]	от 0,01 до 1
Триоксид серы (SO_3)[d]	от 0,01 до 10

Примечание — При необходимости могут быть добавлены другие элементы

[a] Предел обнаружения 0,05 %.

[b] Для силикатов кальция и магния, и алюминатов.

[c] Диапазоны устанавливают для анализа загрязняющего намола от ступки из карбида вольфрама, который может содержать кобальт или никель в качестве связующего металла.

[d] Допускаются потери триоксида серы в процессе плавления.

Таблица А.2 — Кремнезем

В процентах

Оксид	Диапазон
Кремнезем (SiO_2)	от 93 до 100
Диоксид титана (TiO_2)	от 0,01 до 0,5
Глинозем ($Al2O_3$)	от 0,01 до 2,0
Оксид железа (III) (Fe_2O_3)	от 0,01 до 2,0
Оксид кальция (CaO)	от 0,01 до 3,0
Оксид магния (MgO)	от 0,03 до 0,5
Оксид натрия (Na_2O)	от 0,05 до 0,5
Оксид калия (K_2O)	от 0,01 до 2,0
Оксид вольфрама (WO_3)[a]	от 0,02 до 1,0
Оксид кобальта (CO_3O_4)[a]	от 0,01 до 1,0
Оксид никеля (NiO)[a]	от 0,01 до 1,0

[a] Диапазоны устанавливают для анализа загрязняющего намола от ступки из карбида вольфрама, который может содержать кобальт или никель в качестве связующего металла.

Таблица А.3 — Циркон и AZS

В процентах

Оксид	Диапазон
Кремнезем (SiO_2)	От 10[a] до 90
Диоксид титана (TiO_2)	от 0,001 до 1
Глинозем (Al_2O_3)	от 0,01 до 70
Оксид железа (III) (Fe_2O_3)	от 0,01 до 2
Оксид кальция (CaO)	от 0,01 до 2
Оксид магния (MgO)	от 0,01 до 10
Оксид натрия (Na_2O)	от 0,1 до 2
Оксид калия (K_2O)	от 0,01 до 2
Оксид вольфрамаb (WO_3)	от 0,01 до 2
Диоксид циркония (ZrO_2)	от 10а до 70
Диоксид гафния (HfO_2)	от 0,01 до 2
Пентаоксид фосфора (P_2O_5)	от 0,1 до 2
Оксид олова (SnO_2)	от 0,01 до 0,1
Оксид вольфрама (WO_3)[b]	от 0,02 до 1,0
Оксид кобальта (CO_3O_4)[b]	от 0,01 до 1,0
Оксид никеля (NiO)[b]	от 0,01 до 1,0

[a] Отсутствует предел обнаружения.

[b] Диапазоны устанавливают для анализа загрязняющего намола от ступки из карбида вольфрама, который может содержать кобальт или никель в качестве связующего металла.

Таблица А.4 — Цирконий

В процентах

Оксид	Диапазон
Кремнезем (SiO_2)	От 0,01 до 30
Диоксид титана (TiO_2)	от 0,01 до 1
Глинозем (Al_2O_3)	от 0,01 до 10
Оксид железа (III) (Fe_2O_3)	от 0,01 до 2
Оксид кальция (CaO)	от 0,01 до 6
Оксид магния (MgO)	от 0,01 до 6
Оксид натрия (Na_2O)	от 0,2 до 2
Оксид калия (K_2O)	от 0,01 до 2
Оксид вольфрама (WO_3)[a]	от 0,01 до 2
Диоксид циркония (ZrO_2)	от 70 до 100
Диоксид гафния (HfO_2)	от 0,01 до 2
Пентаоксид фосфора (P_2O_5)	от 0,01 до 5
Оксид иттрия (Y_2O_3)	от 0,01 до 6
Диоксид церия (CeO_2)	от 0,01 до 6
Оксид лантана (La_2O_3)	от 0,01 до 6
Оксид кобальта (CO_3O_4)[a]	от 0,01 до 1,0
Оксид никеля (NiO)[a]	от 0,01 до 1,0

[a] Диапазоны устанавливают для анализа загрязняющего намола от ступки из карбида вольфрама, который может содержать кобальт или никель в качестве связующего металла.

Таблица А.5 — Оксид магния и магнезиальноглиноземистая шпинель

В процентах

Оксид	Диапазон
Кремнезем (SiO_2)	От 0,01 до 15
Диоксид титана (TiO_2)	от 0,01 до 1
Глинозем (Al_2O_3)	от 0,01 до 35
Оксид железа (III) (Fe_2O_3)	от 0,01 до 10
Оксид кальция (CaO)	от 0,01 до 5
Оксид магния (MgO)	от 65 до 100
Оксид натрия (Na_2O)	от 0,05 до 10
Оксид калия (K_2O)	от 0,05 до 1
Пентаоксид фосфора (P_2O_5)	от 0,02 до 5
Оксид хрома (III) (Cr_2O_3)	от 0,01 до 10
Оксид марганца (II) (MnO)	от 0,01 до 1
Диоксид циркония (ZrO_2)	от 0,02 до 10
Диоксид гафния (HfO_2)	от 0,01 до 1
Оксид бария (BaO)	от 0,01 до 1
Оксид вольфрама (WO_3)[a]	от 0,01 до 1
Оксид кобальта (CO_3O_4)[a]	от 0,01 до 1,0
Оксид никеля (NiO)[a]	от 0,01 до 1,0

[a] Диапазоны устанавливают для анализа загрязняющего намола от ступки из карбида вольфрама, который может содержать кобальт или никель в качестве связующего металла.

Таблица А.6 — Доломит

В процентах

Оксид	Диапазон
Кремнезем (SiO_2)	От 0,01 до 20
Диоксид титана (TiO_2)	от 0,01 до 1
Глинозем (Al_2O_3)	от 0,01 до 5
Оксид железа (III) (Fe_2O_3)	от 0,01 до 2
Оксид кальция (CaO)	от 50 до 65
Оксид магния (MgO)	от 30 до 45
Оксид натрия (Na_2O)	от 0,05 до 2
Оксид калия (K_2O)	от 0,01 до 1
Оксид хрома (Cr_2O_3)	от 0,01 до 1
Оксид марганца (Mn_3O_4)	от 0,01 до 1
Пентаоксид фосфора (P_2O_5)	от 0,01 до 2
Оксид стронция (SrO)	от 0,01 до 1
Оксид бария (BaO)	от 0,01 до 1
Триоксид серы (SO_3)[a]	от 0,01 до 2
Диоксид циркония (ZrO_2)	от 0,01 до 3
Оксид вольфрама (WO_3)[b]	от 0,02 до 1,0
Оксид кобальта (CO_3O_4)[b]	от 0,01 до 1,0
Оксид никеля (NiO)[b]	от 0,01 до 1,0

[a] Допускаются потери в ходе плавления.

[b] Диапазоны устанавливают для анализа загрязняющего намола от ступки из карбида вольфрама, который может содержать кобальт или никель в качестве связующего металла.

Таблица А.7 — Известняк

В процентах

Оксид	Диапазон
Кремнезем (SiO_2)	От 0,01 до 20
Диоксид титана (TiO_2)	от 0,01 до 1
Глинозем (Al_2O_3)	от 0,01 до 5
Оксид железа (III) (Fe_2O_3)	от 0,01 до 2
Оксид кальция (CaO)	от 65 до 100
Оксид магния (MgO)	от 0,03 до 30
Оксид натрия (Na_2O)	от 0,05 до 2
Оксид калия (K_2O)	от 0,01 до 1
Оксид хрома (Cr_2O_3)	от 0,01 до 1
Оксид марганца (Mn_3O_4)	от 0,01 до 1
Пентаоксид фосфора (P_2O_5)	от 0,01 до 2
Оксид стронция (SrO)	от 0,01 до 1
Оксид бария (BaO)	от 0,01 до 1
Триоксид серы (SO_3)[a]	от 0,01 до 2
Оксид вольфрама (WO^3)[b]	от 0,02 до 1,0
Оксид кобальта (CO_3O_4)[b]	от 0,01 до 1,0
Оксид никеля (NiO)[b]	от 0,01 до 1,0

[a] Допускаются потери в ходе плавления.

[b] Диапазоны устанавливают для анализа загрязняющего намола от ступки из карбида вольфрама, который может содержать кобальт или никель в качестве связующего металла.

Таблица А.8 — Магнезиальнохромитовые, хромовая руда и хромитоглиноземистые

В процентах

Оксид	Диапазон
Кремнезем (SiO_2)	От 0,01 до 10
Диоксид титана (TiO_2)	от 0,01 до 2
Глинозем (Al_2O_3)	от 0,01 до 40
Оксид железа (III) (Fe_2O_3)	от 0,01 до 30
Оксид кальция (CaO)	от 0,01 до 10
Оксид магния (MgO)	от 5 до 100
Оксид натрия (Na_2O)	от 0,1 до 5
Оксид калия (K_2O)	от 0,01 до 5
Оксид хрома (Cr_2O_3)	от 0,01 до 40[a]
Оксид марганца (Mn_3O_4)	от 0,01 до 2
Пентаоксид фосфора (P_2O_5)	от 0,01 до 5
Триоксид серы (SO_3)	от 0,01 до 5[b]
Диоксид циркония (ZrO_2)	от 0,01 до 1
Оксид вольфрама (WO_3)[c]	от 0,02 до 1,0
Оксид кобальта (CO_3O_4)[c]	от 0,01 до 1,0
Оксид никеля (NiO)[c]	от 0,01 до 1,0

[a] При содержании Cr_2O_3 от 40 % до 50 %, необходимо разбавлять или применять плавень (j) из приложения С.

[b] В процессе плавления могут быть потери триоксида серы.

[c] Диапазоны устанавливают для анализа загрязняющего намола от ступки из карбида вольфрама, который может содержать кобальт или никель в качестве связующего металла.

Приложение В
(рекомендуемое)

Корректировки для измельчающих приспособлений из карбида вольфрама

В.1 Корректировки для мелющих тел из карбида вольфрама

Для измельчения пробы, содержащей вольфрам, не рекомендуется использовать мелющие тела из карбида вольфрама. Корректировку изменения массы при прокаливании вычисляют по формуле

$$L_t = \frac{100 \cdot \left[\frac{L_m}{100 - L_m} - \frac{C(m_{rW} - 1)}{100} \right]}{\frac{100}{100 - L_m} - \frac{C\, m_{rW}}{100}} \qquad (B.1)$$

где L_m — измеренное относительное изменение массы при прокаливании по (2), %;

L_t — скорректированное значение изменения массы при прокаливании, %.

Эта величина (при отсутствии загрязнения карбидом вольфрама) представляет изменение массы при прокаливании сухой пробы, отнесенной к первоначальной массе сухого вещества (раздел 7), т. е это масса улетучившихся компонентов в пробе, отнесенная к общей массе пробы.

C — массовая доля оксида вольфрама, измеренная с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра в литом диске, %;

$$m_{rW} \text{ — это } \frac{\textit{молекулярная масса карбида вольфрама (WC)}}{\textit{молекулярная масса оксида вольфрама (}WO_3\textit{)}} = 0{,}8448$$

Коэффициент корректировки f, учитывающий влияние разбавления карбидом вольфрама и потери при прокаливании, вычисляют по формуле В.2:

$$f = \frac{100 - L_t}{100\left[1 - \frac{C}{100}\right]} \qquad (B.2)$$

В.2 Корректировки для кобальта или никеля, входящих в состав мелющих тел из карбида вольфрама в качестве связующих металлов

Ниже приведены формулы для расчета дополнительных корректировок, учитывающих влияние кобальта или никеля, используемых в ступках из карбида вольфрама в качестве связующего вещества.

$$L_t = 100 \times \frac{\left(\frac{L_m}{100 - L_m} - \frac{C(m_{rW} + m_{rC}\varphi - 1 - \varphi)}{100} \right)}{\frac{100}{100 - L_m} - \frac{C}{100}(m_{rW} + m_{rC}\varphi)}, \qquad (B.3)$$

$$f = \frac{100 - L_t}{100\left[1 - \frac{C}{100}(1 + \varphi)\right]}, \qquad (B.4)$$

где m_{rC} — одно из отношений молекулярных масс в зависимости от элемента связки

$$\frac{\text{относительная молекулярная масса } CO}{\text{относительная молекулярная масса } Co_3O_4} = 0{,}734\,2$$

$$\frac{\text{относительная молекулярная масса } Ni}{\text{относительная молекулярная масса } NiO} = 0{,}785\,8$$

$$\varphi = \frac{\text{массовая доля связующего металла в ступке, в пересчете на оксид}}{\text{массовая доля вольфрама в ступке, в пересчете на оксид}}$$

В случае вольфрама оксидом является WO_3, кобальта — Co_3O_4, и никеля — NiO:

$$\frac{Co_3O_4}{WO_3} \text{ или } \frac{NiO}{WO_3}$$

Содержание кобальта или никеля определяют только один раз, а затем это значение используют для всех последующих корректировок.

Приложение С
(рекомендуемое)

Примеры плавней и соотношений между плавнем и пробой

С материалами, перечисленными в разделе 3, применяют следующие плавни:

a) тетраборат лития с точкой плавления 917 °С, соотношение плавень/проба 5:1.

Материалы : a, b, c, d, g, h, m, o и p;

b) тетраборат лития с соотношением плавень/проба 9:1.

Материалы: a, b, c, f, g, h и l;

c) тетраборат лития с соотношением плавень/проба 10:1.

Материалы: a, b, c, d, e, f, g, h, j, m, n, o и p;

d) 20 % тетрабората лития к 80 % метабората лития с точкой плавления 840 °С, соотношение плавень/проба 5:1.

Материалы: a, b, c, d, m, o, p и q;

e) 85 % тетрабората лития, 15 % оксида лантана с точкой плавления 900 °С, соотношение плавень/проба 9:1.

Материалы: a, b и c;

f) 77 % тетрабората лития, 13 % карбоната лития, 10 % оксида лантана, соотношение плавень/проба 10:1.

Материалы: a, b, c, d, e, f, g, h, m, n o,и p;

g) 75,6 % тетрабората лития, 20,9 % оксида лантана, 3,5 % борной кислоты, соотношение плавень/проба 16:67.

Материалы: все;

h) тетраборат лития, соотношение плавень/проба 8,33:1.

Материалы: e.

i) 55,6 % тетрабората лития, 44,4 % метабората лития с точкой плавления ≈ 860 °С, соотношение плавень/проба 22,5:1.

Материалы: j и k;

j) 66,7 % тетрабората лития, 33,3 % нитрата лития, соотношение плавень/проба 30:1.

Материалы: j, k и l.

Компоненты необходимо смешивать непосредственно перед плавлением;

k) 35,3 % тетрабората лития, 64, 7 % метабората лития (Тип 12-22) с точкой плавления ≈ 825 °С, соотношение плавень/проба 10:1.

Материалы: a, b, c, d, m, n, o, p и q;

l) 50 % тетрабората лития, 50 % метабората лития, соотношение плавень/проба 10:1.

Материалы: a, b, c, d, m, n, o, p и q;

m) 66,0 % тетрабората лития, 34,0 % метабората лития, соотношение плавень/проба 10:1.

Материалы: a, b, c, d, m, n, o, p и q;

n) 57 % тетрабората лития, 43 % метабората лития (Тип 57:43) с точкой плавления ≈ 880°С, соотношение с плавень/проба 10:1.

Материалы: e, f, g, h, i, j, o, p и q.

Примечание — Плавни d, k и l очень хорошо плавятся при температуре 1050 °С и идеально подходят для материалов, содержащих такие летучие компоненты, как серу.

Приложение D
(*рекомендуемое*)

Примеры сертифицированных стандартных образцов (CRMs), используемых для проверки калибровок по синтетическим стандартным дискам

D.1 Высокоглиноземистые

Таблица D.1.1 — CRMs BCS

В процентах

Номер BCS	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Li_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	ZrO_2	*Изменение массы при прокаливании*
309 (силиманит)	34,1	61,1	1,51	1,92	0,22	0,17	0,34	0,46	—	—	—	—	(0,10)
394 (обожженный боксит)	4,98	88,8	1,90	3,11	0,08	0,12	0,02	0,02	<0,01	0,22	(0,08)	(0,15)	(0,40)
395 (боксит)	1,24	62,4	16,3	1,93	0,05	0,02	(0,02)	(0,02)	(0,01)	(0,14)	(0,07)	—	27,8

Таблица D.1.2 — CRMs NIST

В процентах

Номер NIST	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	*Изменение массы при прокаливании*
77a (обожженный огнеупор)	35,0	60,2	1,00	2,66	0,05	0,38	0,037	0,090	0,092	0,09	(0,22)
78a (обожженный огнеупор)	19,4	71,7	1,2	3,22	0,11	0,70	0,078	1,22	1,3	0,25	(0,42)

Таблица D.1.3 — CRMs Керамического Общества Японии (CerSJ)

В процентах

Номер JCRM	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	ZrO_2	*Изменение массы при прокаливании*
R301 (обожженный боксит)	7,24	87,5	1,40	2,90	0,03	0,02	0,03	0,04	0,07	0,13	0,35
R302 (обожженный боксит)	3,45	90,6	1,76	3,17	0,02	0,03	0,02	0,02	0,05	0,30	0,22
R651 (алюмооксидный сланец)	21,74	71,7	1,48	3,15	0,19	0,10	0,03	0,65	0,19	0,13	0,58

Таблица D.1.4 — СО «Институт стандартных образцов»

В процентах

Номер СО	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	*CaO*	*MgO*	Na_2O	K_2O	*MnO*
К2 г	*58,6*	*35,1*	*2,94*	*1,91*	*0,40*	*0,48*	*0,19*	*0,69*	*0,060*
К3 б	*32,3*	*63,6*	*1,15*	*1,34*	*0,44*	*0,27*	*0,17*	*0,15*	—
К10 в	—	*97,0*	*1,82*	*0,35*	—	—	—	—	—

D.2 Огнеупорная глина

Таблица D.2.1 — CRMs BCS и ECRM

В процентах

Номер BCS	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
BCS 375/1 (натриевый полевой шпат)	69,26	17,89	0,291	0,313	0,78	0,180	8,89	1,47	0,226
BCS 376/1 (калиевый полевой шпат)	65,77	18,63	0,085	(0,008)	0,421	(0,03)	3,00	11,59	(0,02)
ECRM 776-1 (шамотный кирпич)	62,76	29,28	1,43	1,62	0,310	0,476	0,488	2,92	0,062
BCS 348 (комовая глина)	51,1	31,6	1,04	1,08	0,17	0,30	0,34	2,23	0,071

Продолжение таблицы D.2.1

Номер BCS	ZrO_2	BaO	Cr_2O_3	Li_2O	PbO	*Изменение массы при прокаливании*
BCS 375 (натриевый полевой шпат)	(0,010 7)	(0,010 6)	(0,0018)	—	(0,000 4)	0,72
BCS 376 (калиевый полевой шпат)	(<0,01)	0,0210	(0,001)	—	0,0009 0	0,203
ECRM 776-1 (шамотный кирпич)	(0,04)	0,122	0,022	0,019	—	(0,3)
BCS 348 (комовая глина)	(0,03)	(0,04)	0,016	—	—	11,8

Таблица D.2.2 — CRMs NIST

В процентах

Номер NIST	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	MnO
70a (калиевый полевой шпат)	67,12	17,9	0,075	0,01	0,11	—	2,55	11,8	—	—	—
99a (натриевый полевой шпат)	65,2	20,5	0,065	0,007	2,14	0,02	6,2	5,2	0,02	—	—
98a (пластичная глина)	48,9	33,19	1,34	1,61	0,31	0,42	0,082	1,04	0,11	0,03	—
76a (обожженный огнеупор)	54,9	38,7	1,60	2,03	0,22	0,52	0,07	1,33	0,120	—	—
97b (кремнеземистая глина)	42,38	39,22	1,188	2,48	0,0348	0,187	0,0663	0,618	(0,05)	0,0332	0,0061
98b (пластичная глина)	57,01	27,02	1,69	1,35	0,1062	0,594	0,2016	3,38	(0,07)	0,0174	0,0150
679 (камнеподобная глина)	52,07	20,80	12,94	0,96	0,2278	1,252	0,1758	2,931	(0,172)	0,0160	0,2234

Продолжение таблицы D.2.2

Номер BCS	ZrO_2	BaO	Pb_2O	SrO	*Изменение массы при прокаливании*
70a (калиевый полевой шпат)	—	0,02	0,06	—	0,40
99a (натриевый полевой шпат)	—	0,26	—	—	0,26
98a (пластичная глина)	0,042	0,03	—	0,039	12,44
76a (обожженный огнеупор)	—	—	—	0,037	(0,34)
97b (камнеподобная глина)	(0,07)	(0,020)	—	0,0099	(13,3)
98b (пластичная глина)	(0,030)	(0,08)	—	0,0224	(0,75)
679 (кирпичная глина)	—	(0,0482)	—	0,0087	—

Таблица D.2.3 — CRMs CerSJ

В процентах

Номер JCRM	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	*Изменение массы при прокаливании*
R602 (огнеупорная глина)	45,9	37,1	0,58	0,12	1,42	0,37	0,58	0,58	—	12,7
R701 (полевой шпат)	68,0	17,31	0,092	0,009	—	—	3,35	10,4	—	0,49
R802 (Roseki)	60,7	32,3	0,23	0,19	0,04	<0,01	0,09	0,07	0,05	6,0

Таблица D.2.4 — СО «Институт стандартных образцов»

В процентах

Номер СО	*SiO_2*	*Al_2O_3*	*TiO_2*	*CaO*	*MgO*	*MnO*	*S*
К11	*62,2*	*16,8*	*0,98*	*1,20*	*2,01*	*0,064*	*0,050*

D.3 Диоксид кремния

Таблица D.3.1 — CRMs BCS

В процентах

Номер BCS	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	*Изменение массы при прокаливании*
313/1 (высокочистый диоксид кремния)	99,78	0,036	0,012	0,017	0,00013	0,006	00,0013	0,003	0,005	(< 0,0002)	(0,1)
516 (стандартный песок для стекла)	98,73	0,513	0,0596	0,172	—	0,0243	0,0387	0,0195	0,127	0,0081	0,24

Продолжение таблицы D.3.1

Номер BCS	Mn_3O_4	PbO	BaO
516 (стандартный песок для стекла)	0,0012	0,0127	0,0040

Таблица D.3.2 — CRMs NIST

В процентах

Номер NIST	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cr_2O_3
198 (динасовый кирпич)	—	0,16	0,66	0,02	0,008	2,71	0,07	0,012	0,017	0,022	—
199 (динасовый кирпич)	—	0,48	0,74	0,06	0,007	2,41	0,13	0,015	0,094	0,015	—
81a (кварцевый песок)	—	0,66	0,082	0,12							0,0046
165 (кварцевый песок с низким содержанием железа)	—	0,059	—	0,12	—	—	—	—	—	—	(0,000 1)
1413 (кварцевый песок с повышенным содержанием Al_2O_3)	82,77	9,90	0,24	0,11	—	0,74	0,06	1,75	3,94	—	—

Продолжение таблицы D.3.2

Номер NIST	ZrO_2	BaO	*Изменение массы при прокаливании*
198 (динасовый кирпич)	—	—	0,21
199 (динасовый кирпич)	—	—	0,17
81a (кварцевый песок)	0,034	—	—
165 (кварцевый песок с низким содержанием железа)	0,034	—	—
1413 (кварцевый песок с повышенным содержанием Al_2O_3)	0,006	0,12	—

Таблица D.3.3 — CRMs CerSJ (%)

В процентах

Номер JCRM	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	*Изменение массы при прокалива*
R404 (динасовый порошок)	> 99,99	11[a]	6[a]	0,2[a]	<0,1[a]	1[a]	0,4[a]	0,00
R405 (диоксид кремния)	97,76	1,07	0,022	0,029	0,023	0,060	0,71	0,13
R406 (диоксид кремния)	96,71	1,31	0,564	0,016	0,005	0,030	0,13	0,97
[a] мкг/г								

Таблица D.3.4 — СО «Институт стандартных образцов»

В процентах

Номер СО	*SiO_2*	*Al_2O_3*	*Fe_2O_3*	*CaO*	*MgO*	*MnO*	*P*
К1 в	*96,1*	*0,55*	*1,36*	*1,35*	*0,045*	*0,031*	*0,0122*

D.4 Циркон и диоксид циркония

Таблица D.4.1 — CRMs BCS

В процентах

Номер BCS	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	ZrO_2	*Изменение массы при прокаливании*
388 (циркон)	32,7	0,291	0,049	0,232	(0,04)	(< 0,05)	(< 0,02)	(< 0,03)	0,12	64,9	(0,20)
358 (диоксид циркония)	0,20	0,08	0,064	0,20	1,50	3,42	(< 0,01)	(< 0,01)	—	92,70	0,08

Продолжение таблицы D.4.1

Номер BCS	BaO	HfO_2	SrO	ThO_3	U_3O_8	Y_2O_3
388 (циркон)	—	0,30	—	0,018	0,034	0,136
358 (диоксид циркония)	0,10	1,63	0,07	(0,0007)	(0,08)	—

Таблица D.4.2 — CerSJ

В процентах

Номер BCS	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO	ZrO_2 (HfO_2)	*Изменение массы при прокаливании*
R501 (цирконовый песок)	32,6	0,39	0,06	0,16	66,5	0,11
R502 (цирконовый песок)	32,8	5,87	0,10	0,24	60,3	0,26

Таблица D.4.3 — СО «Институт стандартных образцов»

В процентах

Номер СО	*SiO_2*	*Al_2O_3*	*Fe_2O_3*	*TiO_2*	*ZrO_2*	*ZrO_2+HfO_2*	*P_2O_5*	*S*
К7 в	*0,69*	*0,72*	*5,40*	—	—	*92,2*	—	—
R8 б	*32,3*	*1,16*	*0,081*	*0,163*	*65,90*	—	*0,110*	*0,0064*

D.5 Оксид магния, доломит и известняк

Таблица D.5.1 — CRMs BCS

В процентах

Номер BCS	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
319/1 (оксид магния)	1,093	0,109	0,291	0,0070	0,108	3,00	95,38	—	—	(0,007)
389/1 (оксид магния высокой степени чистоты)	0,274	0,104	0,607	0,00051	0,100	0,880	97,89	—	—	0,0295
ECRM 782-1 (доломит)	0,266	0,104	0,450	0,0042	0,081	30,34	21,29	—	0,0260	0,0128
393 (известняк)	0,70	0,12	0,045	0,009	0,010	55,4	0,15	(< 0,03)	0,02	(0,01)
512 (доломит)	0,379	0,055	0,030	0,0020	0,0036	30,61	21,59	(0,1)	(< 0,02)	(< 0,02)
513 (известняк)	0,228	0,108	0,0275	(0,004)	0,0095	55,59	0,182	(< 0,3)	0,0150	(0,005)
362 (проба шахтных отходов)	9,03	0,667	0,483	0,047	—	44,21	0,068	0,084	0,14	(0,014)

Продолжение таблицы D.5.1

Номер BCS	BaO	Cr_2O_3	SrO	Mn_3O_4	PbO	ZnO	S	Cd	*Изменение массы при прокаливании*
319/1 (оксид магния)	(0,0038)	0,0035	(0,0060)	—	—	—	—	—	—
389/1 (оксид магния высокой степени чистоты)	(0,0015)	(0,004)	(0,0007)	—	—	—	—	—	—
ECRM 782-1 (доломит)	(0,0008)	0,0009	—	—	0,0029	0,0082	(0,016)	—	47,25
393 (известняк)	0,006	—	0,019	—	—	—	—	—	43,4
512 (доломит)	(< 0,02)	(< 0,001)	0,024	—	—	—	—	—	46,80
513 (известняк)	(0,01)	0,0012	0,0176	—	—	—	—	—	43,61
362 (проба шахтных отходов)	(2,02)	(0,003)	0,034	0,829	2,63	2,59	1,48	0,100	32,81

Таблица D.5.2 — CRMs NIST

В процентах

Номер NIST	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SrO	*Изменение массы при прокаливании*
1C (аргилитовый известняк)	6,84	1,30	0,55	0,07	0,025	50,30	0,42	0,02	0,28	0,04	0,030	39,9
88b (доломитовый известняк)	1,13	0,336	0,277	(0,016)	0,016	29,95	21,03	0,029	0,103	0,0044	0,0076	(46,98)

Таблица D.5.3 — СО «Институт стандартных образцов»

В процентах

Номер СО	*SiO_2*	*Al_2O_3*	*Fe_2O_3*	*CaO*	*MgO*	*MnO*	*Нерастворимый остаток*
К4 г	*0,96*	*0,47*	*0,56*	*31,20*	*20,1*	*0,034*	*1,30*
К6 в	*2,02*	*0,54*	*2,23*	*2,92*	*92,4*		

D. 6 Оксид хрома/оксид магния

Таблица D.6.1 — CRMs BCS

В процентах

Номер BCS	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	BaO	SrO	*Изменение массы при про-\калии-вании*
369 (магнезитохромит)	2,59	14,7	10,3	0,1400	0,11	1,17	53,5	—	—	17,2	(<0,01)	(<0,01)	—
370 (магнезитохромит)	3,01	12,3	7,23	0,13	0,11	1,54	61,8	—	—	13,4	(<0,01)	(<0,01)	—
396 (низкокремнеземистый магнезитохромит)	1,37	5,73	10,900	0,26	0,17	1,12	64,6	(0,06)	(0,03)	15,6	—	—	(0,04)

Таблица D.6.2 — CRMs NIST

В процентах

Номер NIST	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	P_2O_5	Cr_2O_3	*Изменение массы при прокаливании*
103a (хромитовый огнеупор)	4,63	29,96	12,43	0,01	0,11	0,69	18,54	0,01	32,06	—

Приложение Е
(рекомендуемое)

Примеры SeRM

Е.1 Алюмосиликат с высоким содержанием оксида алюминия

Таблица Е.1.1 — SeRM Технической Ассоциации Огнеупоров, Япония (TARJ)

В процентах

Номер JRRM	SiO_2	Al_2O3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	B_2O_3[a]
301	43,97	46,86	3,534	1,032	0,018	0,798	0,691	0,170	2,010	(0,87)
302	37,71	53,95	4,492	0,597	0,200	0,871	0,697	0,565	0,667	—
303	36,19	59,29	1,477	0,164	0,008	1,040	0,856	0,700	0,207	—
304	27,53	63,02	3,467	4,337	0,059	0,183	0,376	0,276	0,388	—
305	20,06	68,78	2,820	3,304	0,010	0,656	0,304	0,809	3,120	—
306	17,38	74,30	1,959	2,689	0,019	0,627	0,100	0,996	1,761	—
307	10,92	80,53	2,987	1,235	0,016	0,153	0,615	1,089	2,372	—
308	10,24	86,51	0,412	1,794	0,112	0,099	0,053	0,263	0,108	—
309	2,127	89,97	1,279	3,862	0,003	1,025	0,289	0,423	0,923	—
310	0,413	94,93	0,024	2,069	0,045	0,038	0,981	0,081	1,329	—

[a] B_2O_3 массовая доля не сертифицирована.

Е.2 Шамот

Таблица Е.2.1 — SeRM серии №1 TARJ

В процентах

Номер JRRM	SiO_2	Al_2O3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
101	88,67	8,11	0,314	0,302	0,115	1,062	0,217	1,014	0,165
102	80,55	13,81	3,982	0,454	0,015	0,049	0,673	0,304	0,145
103	80,42	18,09	0,407	0,370	0,005	0,072	0,015	0,124	0,350
104	67,35	22,52	3,245	2,944	0,017	0,258	0,070	0,300	3,049
105	69,33	25,41	0,768	2,254	0,119	0,408	0,223	0,653	0,819
106	63,72	29,95	1,925	0,680	0,024	0,145	0,982	0,600	1,819
107	55,41	37,14	2,205	1,155	0,019	0,711	0,493	0,218	2,577
108	55,38	40,14	1,549	1,055	0,020	0,277	0,270	0,207	0,810
109	54,30	41,30	0,893	1,964	0,011	0,145	0,125	0,307	0,794
110	49,59	46,73	0,849	1,668	0,014	0,107	0,165	0,085	0,342

Таблица Е.2.2 — SeRM серии №2 TARJ

В процентах

Номер JRRM	SiO_2	Al_2O3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	ZrO_2
121	86,35	6,077	0,407	0,056	0,023	1,968	0,126	3,208	0,234	0,324	0,018	1,119
122	78,34	10,27	0,248	1,039	0,204	0,435	0,658	1,042	2,059	4,905	0,819	0,203
123	79,20	13,32	4,136	0,459	0,012	0,135	1,329	0,296	0,109	0,807	0,014	0,008
124	73,99	16,58	2,605	2,748	0,246	1,101	0,109	0,313	1,793	0,191	0,117	0,112
125	79,33	18,72	0,504	0,309	0,008	0,130	0,084	0,072	0,691	0,046	0,010	0,023
126	67,07	21,42	3,355	2,853	0,038	0,457	0,127	0,285	3,140	0,498	0,651	0,049
127	68,64	23,10	0,926	2,196	0,174	0,182	0,153	1,757	0,542	1,786	0,273	0,046
128	54,39	26,06	4,459	1,379	0,244	2,804	3,107	0,374	1,849	3,363	0,854	1,014
129	62,33	30,14	1,462	0,967	0,018	0,157	2,234	0,234	1,930	0,201	0,107	0,112
130	53,53	32,78	0,531	3,362	0,370	1,957	0,619	2,323	1,422	0,920	1,056	0,836
131	52,80	36,69	2,212	1,165	0,032	0,786	1,025	0,769	2,624	1,614	0,070	0,265
132	50,69	39,18	1,647	0,298	0,119	1,300	0,349	2,165	0,799	2,390	0,116	0,753
133	50,15	39,05	3,697	1,934	0,017	0,109	2,035	0,335	0,915	0,344	1,278	0,574
134	47,35	44,43	1,080	1,742	0,245	0,200	0,205	0,132	0,376	3,840	0,244	0,359
135	37,33	49,01	3,063	0,076	0,049	2,364	1,248	2,884	2,781	0,488	0,428	0,203

Е.3 Диоксид кремния

Таблица Е.3.1 — SeRM серий TARJ

В процентах

Номер JRRM	SiO_2	Al_2O3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
201	84,43	9,723	1,466	0,032	0,147	2,781	0,733	0,316	0,147
202	85,80	7,602	3,975	0,567	0,004	0,817	0,020	1,015	0,024
203	87,44	5,100	1,788	0,182	0,112	3,981	0,472	0,616	0,245
204	89,76	4,503	2,084	0,150	0,107	1,794	0,313	0,316	0,948
205	90,50	3,093	1,249	0,325	0,064	3,113	0,092	0,933	0,517
206	92,94	1,773	3,208	0,018	0,018	1,205	0,072	0,180	0,533
207	94,13	1,704	0,965	0,079	0,042	2,520	0,160	0,047	0,227
208	94,51	0,463	0,064	0,005	0,001	4,200	0,056	0,635	0,017
209	96,31	0,877	0,373	0,050	0,068	1,894	0,106	0,033	0,181
210	97,80	0,163	0,834	0,005	0,002	0,301	0,789	0,021	0,006

Е.4 Циркон и диоксид циркония

Таблица Е.4.1 — SeRM серий TARJ

В процентах

Номер JRRM	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	ZrO_2	HfO_2
601	0,263	0,119	0,101	0,168	5,586	0,064	0,004	0,002	0,007	0,003	92,08	1,592
602	0,335	0,078	1,622	0,164	0,221	5,304	0,768	0,004	1,342	0,015	88,48	1,526
603	0,967	5,299	2,861	0,934	0,954	0,968	0,187	0,653	0,838	0,029	84,80	1,454
604	3,052	6,933	0,430	0,134	0,094	0,017	1,090	1,942	1,997	3,069	79,45	1,359
605	10,82	4,847	0,177	0,127	1,945	1,999	0,458	0,543	0,354	1,553	75,59	1,318
606	22,10	0,534	0,936	0,117	0,021	0,321	2,034	0,014	0,019	0,008	72,59	1,269
607	32,94	3,539	0,121	0,137	0,048	0,031	0,026	0,043	0,086	0,002	61,66	1,218
608	34,65	0,707	0,092	0,102	0,521	3,127	0,031	0,019	0,117	0,497	58,88	1,217
609	40,55	0,887	0,150	0,153	0,300	0,150	0,943	0,028	0,081	0,012	55,62	1,124
610	45,70	0,451	0,308	0,099	3,078	0,548	0,043	0,010	0,113	0,009	48,74	0,987

Е.5 Оксид алюминия — диоксид циркония — оксид кремния

Таблица Е.5.1 — SeRM серий TARJ

В процентах

Номер JRRM	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	ZrO_2	HfO_2	Ориентировочные значения	
												MnO	P_2O_5
701	28,47	10,10	2,010	4,965	2,075	0,477	1,84	0,024	1,011	48,11	0,850	0,007	0,027
702	10,01	38,21	0,374	0,211	1,555	1,982	2,027	0,580	0,111	42,62	2,090	0,004	0,028
703	14,66	46,39	0,059	0,072	0,037	0,011	0,535	0,002	0,006	37,39	0,728	0,000	0,035
704	42,64	19,59	0,554	1,026	0,155	0,515	0,228	0,402	0,518	33,48	0,685	0,089	0,130
705	2,002	64,24	0,141	2,024	0,191	0,461	0,301	0,018	2,022	28,01	0,485	0,004	0,017
706	39,62	26,14	0,131	3,806	1,599	0,159	3,521	0,959	0,010	22,89	1,199	0,004	0,016
707	21,17	55,78	1,815	0,289	1,086	0,844	0,199	0,155	0,180	18,16	0,367	0,003	0,055
708	0,547	79,63	0,801	1,021	1,174	1,649	0,089	0,746	0,298	12,86	1,034	0,001	0,002
709	34,45	50,45	0,477	0,091	0,525	1,210	1,040	0,216	2,922	8,340	0,184	0,002	0,009
710	5,629	82,36	1,151	3,005	0,225	0,049	1,421	0,637	1,028	2,967	1,512	0,002	0,042

Е.6 Оксид магния

Таблица Е.6.1 — SeRM серий TARJ

В процентах

Номер JRRM	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Ориентировочные значения						
						TiO_2	MnO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	P_2O_5	B_2O_3
401	6,424	8,106	3,890	0,208	81,24	0,017	0,011	0,006	0,003	0,004	0,035	0,016
402	5,462	1,999	5,050	3,570	83,77	0,026	0,011	0,010	0,001	0,006	0,077	0,127
403	8,144	4,060	1,553	0,615	85,48	0,003	0,014	0,004	0,001	0,010	0,044	0,031
404	1,223	6,014	2,908	1,786	88,02	0,007	0,030	0,009	0,001	0,006	0,053	0,011
405	3,479	1,372	1,346	1,690	91,95	0,054	0,074	0,009	0,015	0,014	0,120	0,011
406	1,196	1,139	0,874	4,805	91,85	0,004	0,011	0,002	0,000	0,006	0,041	0,013
407	2,432	0,100	2,145	0,675	94,55	0,003	0,014	0,004	0,001	0,080	0,044	0,023
408	0,460	2,554	0,134	0,672	96,19	0,004	0,010	0,001	0,000	0,009	0,015	0,099
409	0,534	0,202	0,490	0,744	98,03	0,003	0,015	0,002	0,001	0,019	0,023	0,038
410	0,188	0,058	0,050	0,595	99,08	0,003	0,010	0,001	0,000	0,003	0,045	0,026

Е.7. Оксид магния — оксид хрома

Таблица Е.7.1 — SeRM серий TARJ

В процентах

Номер JRRM	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Cr_2O_3	Ориентировочные значения			
									P_2O_5	V_2O_5	NiO	ZnO
501	0,928	2,926	4,813	0,006	0,020	0,924	87,72	2,832	0,036	0,019	0,018	0,006
502	3,120	11,99	1,022	0,013	0,018	0,201	76,33	7,503	0,026	0,024	0,026	0,004
503	9,106	7,155	3,009	0,047	0,038	3,819	63,19	13,61	0,032	0,037	0,036	0,013
504	2,192	17,58	4,117	0,014	0,011	2,611	54,88	18,37	0,034	0,016	0,015	0,011
505	1,824	7,775	17,77	0,118	0,109	0,493	50,18	21,75	0,023	0,075	0,078	0,021
506	2,167	14,70	7,495	0,134	0,072	0,460	46,69	28,21	0,018	0,086	0,094	0,010
507	5,692	24,99	12,96	0,166	0,115	1,613	22,34	31,99	0,010	0,130	0,204	0,037
508	3,082	3,983	22,71	0,014	0,006	1,031	30,88	38,20	0,016	0,008	0,010	0,005
509	1,967	20,31	10,16	1,205	0,082	2,871	20,47	42,63	0,013	0,118	0,044	0,037
510	4,902	12,18	14,95	0,133	0,176	0,290	16,82	50,25	0,016	0,111	0,193	0,041
511	2,895	6,652	27,09	0,105	0,126	0,071	10,57	52,26	0,004	0,054	0,108	0,052
512	10,57	29,26	26,02	0,047	0,025	4,063	24,82	4,990	0,019	0,012	0,018	0,013

Е.8. Оксид алюминия — оксид магния

Таблица Е.8.1 — SeRM серий TARJ

В процентах

Номер JRRM	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Ориентировочные значения		
										MnO	Cr_2O_3	ZrO_2
801	0,355	93,49	2,009	0,217	0,141	3,261	0,199	0,014	0,002	0,002	0,003	0,008
802	3,329	84,25	1,035	1,484	2,003	6,132	0,159	0,462	0,957	0,003	0,002	0,002
803	0,583	74,23	4,904	2,516	0,576	16,20	0,869	0,007	0,017	0,005	0,002	0,004
804	5,178	64,66	4,020	0,132	4,767	20,84	0,089	0,044	0,111	0,020	0,010	0,002
805	2,498	58,03	0,732	1,059	0,282	36,04	0,540	0,015	0,682	0,006	0,001	0,000
806	0,514	48,85	0,165	0,004	0,979	49,41	0,049	0,001	0,048	0,026	0,006	0,001
807	0,586	39,96	0,323	0,198	2,759	55,07	0,329	0,153	0,530	0,005	0,002	0,001
808	0,799	28,68	0,565	0,714	0,994	67,01	0,409	0,692	0,229	0,017	0,001	0,001
809	0,363	19,86	0,115	2,888	4,479	70,11	0,049	0,989	1,068	0,006	0,001	0,001
810	4,211	10,08	3,118	1,916	0,180	78,96	0,759	0,167	0,513	0,016	0,004	0,004

Примечание — Данные, приведенные в таблицах, не содержат значения изменения массы при прокаливании.

Приложение F
(*рекомендуемое*)

Формула для теоретических расчетов коэффициента массовой абсорбции

$$a_Y^X = \frac{\mu_Y^T - \mu_M^T + A\left(\mu_Y^X - \mu_M^X\right)}{100\,N\mu_{Flux}^T + O\mu_X^T + (100-O)\mu_M^T + A\left(100\,N\mu_{Flux}^X + O\mu_X^X + (100-O)\mu_M^X\right)},$$

где T — рентгеновская трубка;
F — плавень;
X — определяемый оксид;
Y — мешающий оксид;
M — оксид матрицы (например, SiO_2 для материалов оксида кремния/оксида алюминия);
N — отношение (по массе), плавня и пробы;
O — массовая доля (в процентах) оксида X в анализируемом материале;
α — коррекция массовой абсорбции компонента X компонентом Y;
μ — коэффициент линейного поглощения.

$$A = \frac{sin\ (внутреннего\ угла)}{sin\ (внешнего\ угла)}$$

Приложение G
(рекомендуемое)

Сертифицированные стандартные образцы (CRM)

G.1 Допустимые статистические отклонения для сертифицированных стандартных образцов (CRM)

Допустимые отклонения для различных статистических испытаний, проводимых по настоящему стандарту, рассчитывают на основе коэффициента допустимого отклонения f_T следующим образом:

a) стандартное отклонение для воспроизводимости сплавления любого оксида в составе любого сертифицированного стандартного образца (CRM), используемого для испытания на воспроизводимость сплавления по 9.1 и 12.1, должно быть меньше или равно f_T и округлено с точностью до 0,01 %;

b) при калибровке по синтетическим стандартным дискам, разность между аттестованным значением для сертифицированного стандартного образца (CRM), и полученным значением для любого оксида по 13.1 должна быть меньше или равна и округлена с точностью 0,01 %. При использовании для получения калибровки SeRM, разности между расчетным значением для синтетического стандартного диска и результатом, полученным по калибровочной кривой, также должны быть в пределах этой же погрешности;

c) разности между последовательными измерениями сертифицированных стандартных образцов (CRM), выполняемыми с целью оценки отклонений дрейфа по 12.5, должны быть меньше или равны f_T и округлены с точностью до 0,01 %;

d) разности между измерениями стандартного диска, содержащего 100 % чистого оксида кремния, в данном держателе образца, и средним арифметическим значением по 12.3 должны быть меньше или равны f_T и округлены с точностью до 0,01 %.

Примечание — Коэффициент f_T равен 0,3 % оксида кремния (таблицы G.1 и G.2).

Значение f_T рассчитывают по формуле (G.1) с использованием значений более низкого коэффициента допустимого отклонения f_T, приведенные в таблице G.1.

$$f_T = f_L + 0{,}048671C - 0{,}00002052C^2 \qquad (G.1)$$

Примечание — Формула (G.1) позволяет рассчитать диапазон, который включает свыше 95 % стандартных отклонений, полученных рабочей группой CEN/TC187/WG4 в процессе межлабораторного эксперимента независимо от определяемого оксида или анализируемого материала.

Таблица G.1 — Значения f_L для концентраций, близких к нулю

Оксид	f_L
Na_2O	0,021
MgO	0,011
Al_2O_3	0,014
SiO_2	0,018
Все остальные	0,0047
Примечание — Различные значения для уравнения G.1, при f_L = 0, приведены для справки в таблице G.2.	

Таблица G.2 — Значения $0{,}0048671C - 0{,}00002052C^2$

C, %	Значение
100	0,282
90	0,272
80	0,258
70	0,241
60	0,218
50	0,192
40	0,161
30	0,128
20	0,089
10	0,047
9	0,042
8	0,038
7	0,033
6	0,028
5	0,023
4	0,019
3	0,015
2	0,010
1	0,005
0,75	0,004
0,5	0,002
0,25	0,001
0	0

G.2 Примеры сертифицированных стандартных образцов (CRM)

G.2.1 Общая информация

Типичные примеры сертифицированных стандартных образцов (CRM) приведены в G.2.2—G.2.13. Допускается использование комплектов стандартных образцов (SeRM) (приложение Е).

G.2.2 Боксит

BCS 394 Боксит (стандартные отклонения повторяемости приведены в таблице I.2).

G.2.3. Силикаты

ECRM 776-1 Огнеупорный кирпич (алюмосиликатный) (стандартные отклонения повторяемости приведены в таблицах I.1, I.10 и I.11).

Для классов огнеупоров, перечисленных в I.2 и I.3, рекомендуется использовать сертифицированный стандартный образец, который максимально приближен к анализируемым материалам.

BCS 372/2 Силикат кальция (цемент).

RM 203A Силикат магния (тальк).

NIST 76a обожженный огнеупор (Al_2O_3: 40 %) (стандартные отклонения воспроизводимости приведены в таблице I.13).

G.2.4 Кремнезем

BCS 313/1 диоксид кремния высокой чистоты для чистого кремнезема (стандартные отклонения повторяемости приведены в таблице I.10) или BCS 314 динасовый кирпич для аналогичного материала.

G.2.5 Циркон/AZS

BCS 388 (стандартные отклонения повторяемости приведены в таблице I.5), смесь BCS 388 (33,3 %) и BCS 394 (66,7 %).

BCS 388 цирконовый огнеупор (стандартные отклонения воспроизводимости приведены в таблице I.14).

G.2.6 Диоксид циркония

BCS 358.

G.2.7 Оксид магния

BCS 389 Высокочистый магнезит (стандартные отклонения повторяемости приведены в таблице I.3).

G.2.8. Шпинели

Смесь BCS 389 (30%) и BCS 394 (70 %) (стандартные отклонения повторяемости приведены в таблице I.9) или BCS 394 (30 %) и BCS 389 (70 %).

G.2.9 Доломит

ECRM 782-1 (стандартные отклонения повторяемости приведены в таблице I.6 для предыдущего CRM BCS 368).

G.2.10 Известняк

BCS 393 (стандартные отклонения повторяемости приведены в таблице I.7).

G.2.11 Хромсодержащие материалы

BCS 369 Магнезитохромитовые (стандартные отклонения повторяемости приведены в таблице I.4).

BCS 308 Греческая хромовая руда (стандартные отклонения повторяемости приведены в таблице I.8).

TARJ внутренний стандартный образец CR1 хромовая руда (стандартные отклонения воспроизводимости приведены в таблице I.15).

G.2.12 Алюминат кальция

Смесь BCS 394 (33.3 %) и BCS 372/1 (66,7 %).

G.2.13 Другие

Допускается использовать сертифицированные стандартные образцы (CRM), не приведенные в настоящем приложении.

Приложение Н
(обязательное)

Метод межэлементных корректировок, используемых для компенсации влияний присутствующих в образце элементов, с применением для калибровки комплектов стандартных образцов (SeRM)

Н.1 Общие положения

В настоящем приложении приведен принцип и метод корректировки для присутствующих компонентов для рентгенофлуоресцентного спектрального анализа огнеупорных кирпичей и мертелей.

Н.2 Виды корректировок

Корректируют два вида влияний сопутствующих элементов:
- наложения спектральных линий;
- массовой абсорбции.

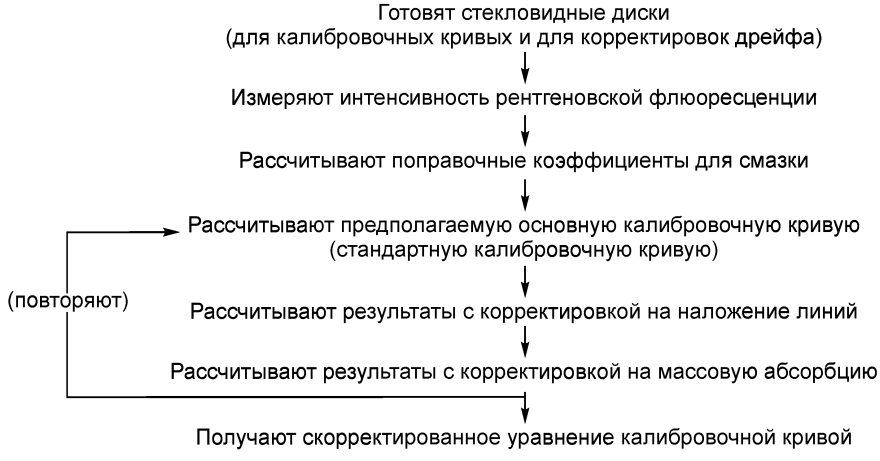
Н.3 План корректировок

Н.3.1 Основные положения

Алгоритм проведения рентгенофлуоресцентного спектрального анализа с использованием корректировок на присутствующие (раз в названии они обозначены как «присутствующие элементы») элементы приведен в Н.3.2 и Н.3.3.

Н.3.2 Построение калибровочных кривых и расчет скорректированных уравнений

Процедура расчета приведена на рисунке Н.1. Измеряют интенсивности рентгеновской флуоресценции элементов, присутствующих в дисках для получения калибровочных кривых и корректировок дрейфа.



Примечание — При наличии спектральных помех от остатков смазки необходимо корректировать влияние наложений.

Рисунок Н.1 — Процедура расчета скорректированных уравнений

Н.3.3 Анализы неизвестной пробы

Скорректированные уравнения калибровочных кривых, полученные в результате проведения процедуры по Н.3.2, используют для проведения обычных анализов. Этапы процедуры приведены на схеме Н.2.

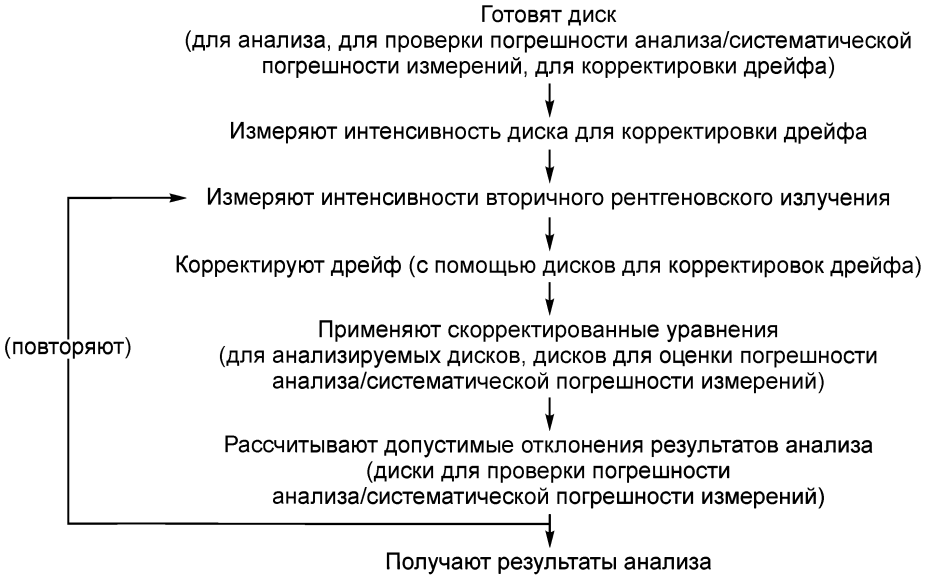


Рисунок Н.2 — Процедура проведения рутинных анализов

Н.4 Принцип, метод и алгоритм действий

Н.4.1 Корректировка наложения линий

Н.4.1.1 Основные положения

Если спектр сопутствующего элемента накладывается на спектр анализируемого компонента, влияние можно откорректировать по формуле

$$C_i = (aI_i^2 + bI_i + c) + \sum I_{ij} C_j, \quad (Н.1)$$

где C_i — массовая доля анализируемого компонента i;

I_i — интенсивность рентгеновского излучения на частоте анализируемого компонента i;

I_{ij} — поправочный коэффициент наложения линий мешающего компонента j на линии анализируемого компонента i;

C_j — содержание сопутствующего компонента j;

a, b и c — коэффициенты калибровочной кривой.

Н.4.1.2 Процедура расчета коэффициента корректировки наложения линий

Коэффициенты наложения линий, которые могут отличаться в зависимости от используемого рентгеноспектрального прибора, рассчитывают индивидуально для каждого прибора следующими методами:

а) метод расчета с использованием предполагаемой основной калибровочной кривой

Формула (Н.2) предполагаемой основной калибровочной кривой основана на использовании образцов пробы, не содержащей мешающего компонента. Содержание и измеряемую интенсивность от диска пробы, содержащей мешающий компонент, наносят на график предполагаемой основной калибровочной кривой. По отклонению между химическим составом и результатами рентгеновского анализа, полученными при использовании кривой, определяют коэффициент корректировки наложения линий

$$\hat{X}_i = aI_i + b, \quad (Н.2)$$

$$\Delta C_i = l_{ij} C_j + e, \quad (Н.3)$$

где $\hat{X}_i$ — предполагаемое исходное значение анализируемого элемента i;

ΔC_i — отклонение, в процентах, между химическим составом и результатами анализа определяемого элемента i по предполагаемой основной калибровочной кривой;

e — погрешность.

Пример 1: Процедура калибровки с целью получения коэффициента, характеризующего отклонения из-за наложения линии Cr $K\beta$ на линию Mn $K\alpha$ с использованием комплектов стандартных образцов (SeRM) для хромомагнезитовых кирпичей и мертелей.

Действие 1-1: Измерение интенсивности Mn $K\alpha$ в стандартных образцах (SeRM) JRRM 501-512, JRRM 401, 404 и 405.

Действие 1- 2: Результаты измерений интенсивности в JRRM 401, 404 и 405 приведены в таблице Н.1.

Таблица Н.1 — Значения для расчета предполагаемой основной калибровочной кривой

	C_{MnO} (MnO,%)	I_{MnO} Интенсивность рентгеновского излучения k/s)MnO	y	x	x^2	xy
JRRM 401	0,011	2,6818	– 0,027	– 0,4645	0,21576	0,01254
JRRM 404	0,030	2,9972	– 0,008	– 0,1491	0,02223	0,00119
JRRM 405	0,074	3,7599	0,036	0,6136	0,37650	0,02209
среднее	$\bar{C}_{Mn0}$ = 0,038	$\bar{I}_{MnO}$ = 3,1463	—	—	—	—

Примечание — В таблице приведены следующие обозначения:
k/s — килоимпульс в секунду;
y — $(C_{MnO} - \bar{C}_{Mn0})$;
x — $(I_{Mn0} - \bar{I}_{MnO})$.

Значения a и b вычисляют по формулам с использованием данных таблицы Н.1

$$a = \frac{\Sigma(I_{MnO} - \bar{I}_{MnO})(C_{MnO} - \bar{C}_{MnO})}{\Sigma(I_{MnO} - \bar{I}_{MnO})^2} = \frac{\Sigma_{xy}}{\Sigma x^2}, \quad (Н.4)$$

$$b = \bar{C}_{MnO} - a\bar{I}_{MnO}. \quad (Н.5)$$

Значения из таблицы Н.1 рассчитывают с использованием уравнений Н.4 и Н.5 (Пример 1).

a: $\frac{0,03582}{0,61449} \approx 0,0583$

b: $0,038 - 0,0563 \times 3,1463 \approx - 0,145$

Формула (Н.6) предполагаемой основной калибровочной кривой:

$$\hat{X}_{MnO} = 0,0583 \cdot I_{MnO} - 0,145, \quad (Н.6)$$

Действие 1-3: Измеряемые значения от JRRM 501 до JRRM 512 представлены в таблице Н.2.

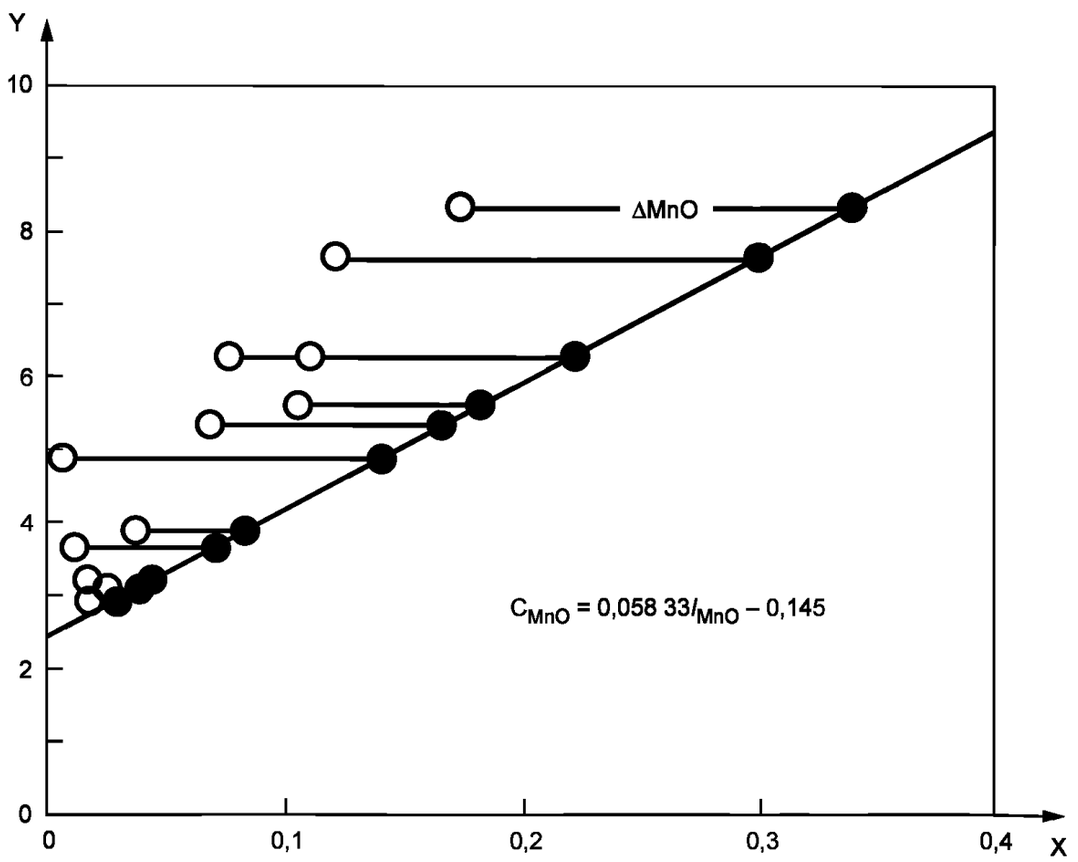
Таблица Н.2 — Значения для расчета поправочного коэффициента для кривой

JRRM №	C_{MnO} Аттестованное значение мас. доли MnO (%)	I_{MnO} Интенсивность рентгеновского излучения для MnKα	$\hat{X}_{MnO}$ Расчетное значение при использовании примера 3	ΔC_{MnO} (%) (C_{MnO} – $\hat{X}_{MnO}$) %	$C_{Cr_2O_3}$ Среднее аттестованное значение сопутствующего элемента j (%)	x^a	x^2	y^a	xy
501	0,020	2,9877	0,029	–0,009	2,832	–23,219	539,122	0,077	–1,788
502	0,018	3,2495	0,044	–0,026	7,503	–18,548	344,028	0,060	–1,133
503	0,038	3,9167	0,083	–0,045	13,62	–12,431	154,530	0,041	–0,510
504	0,011	3,7101	0,071	–0,060	18,37	–7,681	58,998	0,026	–0,200
505	0,109	5,5896	0,181	–0,072	21,76	–4,291	18,413	0,014	–0,060
506	0,072	5,3599	0,167	–0,095	28,21	2,159	4,661	–0,009	–0,019
507	0,115	6,2691	0,220	–0,105	31,99	5,939	35,272	–0,019	–0,113
508	0,006	4,8938	0,140	–0,134	38,20	12,149	147,598	–0,048	–0,583
509	0,082	6,2927	0,222	–0,140	42,63	16,795	274,863	–0,054	–0,895

Окончание таблицы Н.2

JRRM №	C_{MnO} Аттестованное значение мас. доли MnO (%)	I_{MnO} Интенсивность рентгеновского излучения для MnKα	$\hat{X}_{MnO}$ Расчетное значение при использовании примера 3	ΔC_{MnO} (%) ($C_{MnO} - \hat{X}_{MnO}$) %	$C_{Cr_2O_3}$ Среднее аттестованное значение сопутствующего элемента j (%)	x^a	x^2	y^a	xy
510	0,176	8,3044	0,339	–0,163	50,25	24,199	585,592	–0,077	–1,863
511	0,126	7,6406	0,300	–0,174	52,26	26,209	686,912	–0,088	–2,306
512	0,025	3,1660	0,040	–0,015	4,990	–21,061	443,566	0,071	–1,495
Среднее	0,066	5,1150	0,153	$\Delta\overline{C}_{MnO}$ = –0,086	$\overline{C}_{Cr_2O_3}$ = 26,051	—	—	—	—
Сумма	0,798	61,3801	1,836	–1,038	312,615	—	3293,555	—	–10,945

[a] $y = \Delta C_{MnO} - \Delta\overline{C}_{MnO}$; $x = C_{Cr_2O_3} - \overline{C}_{Cr_2O_3}$;

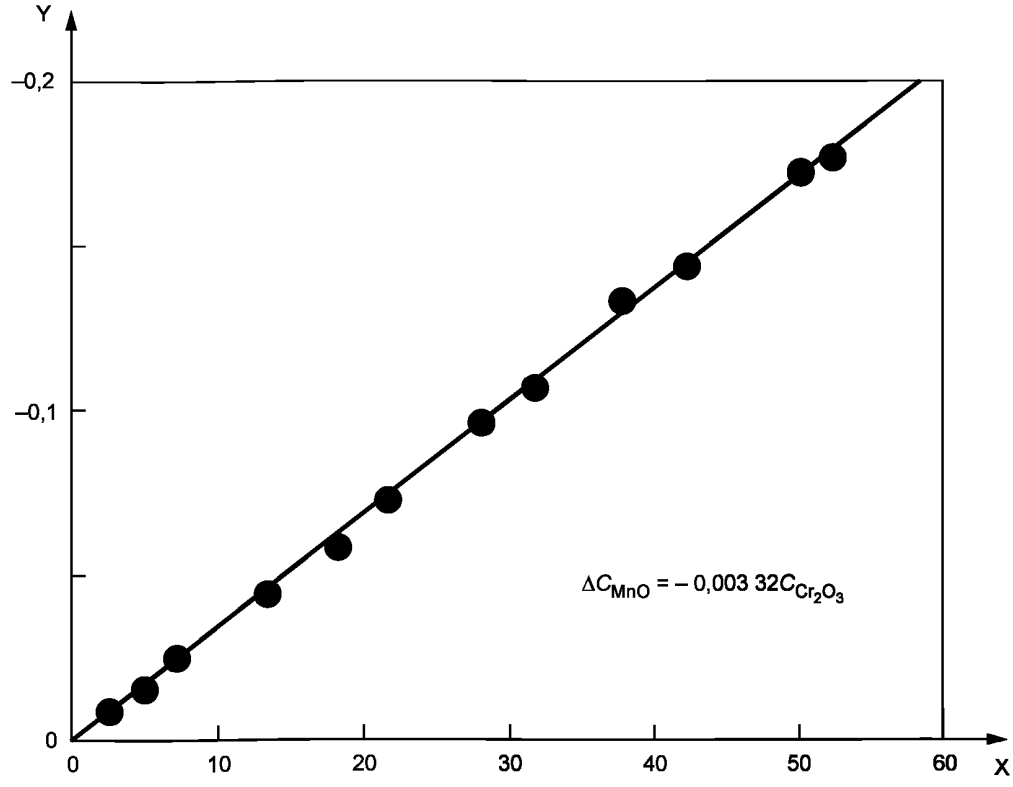


по оси X — C_{MnO}, %

по оси Y — интенсивность рентгеновского излучения (I) линии Mn $K\alpha$

ΔMnO в процентах от массы MnO показывает разницу между измеренным значением (белые точки) и расчетным (черные точки) на предполагаемой основной калибровочной кривой для Cr_2O_3, не содержащего MnO.

Рисунок Н.3 — Оценка содержания MnO



по оси X — $C_{Cr_2O_3}$

по оси Y — ΔC_{MnO}, %

Рисунок Н.4 — Расчетные коэффициенты наложения линий ΔC_{MnO} и Cr_2O_3

Соотношения между ΔC_{MnO} и $C_{Cr_2O_3}$ из таблицы Н.2 показаны на рисунке Н.4.

Коэффициент корректировки наложения линий I_{ij} рассчитывают с использованием метода наименьших квадратов.

$$I_{ij} = \frac{\Sigma(C_{Cr_2O_3} - \bar{C}_{Cr_2O_3})(\Delta C_{MnO} - \Delta\bar{C}_{MnO})}{\Sigma(C_{Cr_2O_3} - \bar{C}_{Cr_2O_3})^2} = \frac{\Sigma\Sigma x}{\Sigma x^2} = \frac{-10{,}945}{3293{,}555} = -0{,}00332. \quad (Н.7)$$

Полученный коэффициент корректировки наложения линий I_{MnO}, $C_{Cr_2O_3}$, Cr $K\beta$ на Mn $K\alpha$ для хромомагнезитовых кирпичей и мертелей равен –0,0032 и зависит от оборудования;

b) метод множественной регрессии

Коэффициенты *a*, *b* и *c* и коэффициент корректировки наложения линий I_{ij}, для которых отклонения минимизированы, рассчитывают одновременно методом наименьших квадратов;

c) стандартный метод добавок

Коэффициенты корректировки наложения линий рассчитывают как разность между интенсивностью рентгеновского излучения от дисков без мешающего компонента и от дисков, содержащих фиксированные количества мешающего компонента.

Н.4.2 Корректировка матрицы

Н.4.2.1 Общие положения

Интенсивность рентгеновского излучения вычисляют по формуле

$$I_i = \frac{kC_i}{\Sigma(\mu/\rho)_{ij} C_j}, \quad (Н.8)$$

где I_j — интенсивность рентгеновского излучения компонента I;

k — константа;

C_i — содержание анализируемого компонента *i*;

μ — коэффициент линейной абсорбции;

ρ — плотность;

$(\mu/\rho)_{ij}$ — коэффициент массовой абсорбции мешающего компонента;

jC_j — содержание мешающего компонента j.

Уравнение (Н.8) показывает, что для дисков, содержащих постоянное количество анализируемого компонента и изменяющееся количество присутствующих компонентов, интенсивность флуоресцентного излучения будет различной. Такое явление называют матричным эффектом. Следовательно, присутствующие компоненты влияют на весь регистрируемый спектр излучения образца. Как правило, этот эффект незначителен. Однако влияние основных компонентов и тяжелых компонентов (CaO и тяжелее) на результат иногда может быть значительным. Корректировку на присутствующие компоненты проводят по формуле

$$C_i = (aI_i^2 + bI_i + c)(1 + \sum \alpha_{ij} C_j), \quad \text{(Н.9)}$$

где a, b, c — коэффициенты калибровочной кривой;

α_{ij} — коэффициент корректировки массовой абсорбции компонента j на компонент i.

Н.4.2.2 Расчет коэффициентов корректировки массовой абсорбции при использовании метода множественной регрессии

Нескорректированные результаты $\hat{X}_i$ рассчитывают с использованием максимально возможного числа калибровочных кривых. Коэффициенты корректировки массовой абсорбции α_{ij} рассчитывают по методу множественной регрессии и формуле (Н.9). Предполагаемые основные калибровочные кривые и коэффициенты корректировки наложения линий рассчитывают одновременно.

Н.4.2.3 Теоретические коэффициенты корректировки массовой абсорбции

Теоретические коэффициенты рассчитывают с использованием персонального компьютера на основе коэффициентов массовой абсорбции. Таблицы Н.5—Н.12 являются примерами теоретических коэффициентов массовой абсорбции для некоторых типов огнеупоров.

Н.4.2.4 Процедура корректировки с использованием теоретических коэффициентов корректировки массовой абсорбции

Калибровочную кривую рассчитывают по формуле (Н.9) с учетом коэффициентов корректировки массовой абсорбции. Общепринятые коэффициенты корректировки массовой абсорбции могут быть использованы в любой химической лаборатории. Эти коэффициенты применяют, когда указанные ниже условия получения данных для расчета коэффициентов корректировки совпадают с лабораторными условиями измерения массовой доли элементов в образце с помощью калибровочных кривых

1) тип рентгеновской трубки;
2) материал анода рентгеновской трубки;
3) угол облучения и угол выхода излучения;
4) возбуждающее электрическое напряжение;
5) соотношение разбавления пробы и плавня, содержащих окисляющий реагент.

Метод с использованием теоретического коэффициента корректировки массовой абсорбции из таблиц Н.5—Н.12 можно применять как с предполагаемой основной калибровочной кривой, так и без нее.

а) Метод с использованием предполагаемой основной калибровочной кривой

Формулу (Н.9) преобразуем к виду формулы (Н.10)

$$\frac{C_i}{1 + \sum \alpha_{ij} C_j} = aI_i^2 + bI_i + c. \quad \text{(Н.10)}$$

Если теоретические коэффициенты корректировки массовой абсорбции используют как α_{ij}, можно рассчитать предполагаемые основные значения $\hat{X}_i$ по формулам

$$\hat{X}_i = \frac{C_i}{1 + \sum \alpha_{ij} C_j}, \quad \text{(Н.11)}$$

$$\hat{X} = aI_i^2 + bI_i + c. \quad \text{(Н.12)}$$

Коэффициенты калибровочной кривой a, b и c вычисляют по формуле (Н.12), которую определяют как предполагаемую основную калибровочную кривую. В ходе расчета для результатов анализа C_i, в формулу (Н.9) включают значения интенсивности, коэффициенты α и предполагаемые концентрации сопутствующих компонентов. Расчет допускается выполнять на персональном компьютере, который входит в состав оборудования.

Пример 2: Расчет предполагаемого основного значения Fe_2O_3 для JRRM 501

значение из таблицы Н.9 — значение из таблицы Н.7

$$\hat{X}_{Fe_2O_3} = 4{,}813 / (1 + \underbrace{0{,}00034 \times 0{,}927}_{SiO_2} + \underbrace{0{,}00012 \times 2{,}926}_{Al_2O_3} + \underbrace{0{,}00443 \times 0{,}006}_{TiO_2} +$$

$$+ \underbrace{0{,}00122 \times 0{,}020}_{MnO} + \underbrace{0{,}00450 \times 0{,}923}_{CaO} + \underbrace{0{,}00677 \times 2{,}828}_{Cr_3O_3} = 4{,}670.$$

Высокие значения $\alpha_{ij} \times C_j$ оказывают существенное влияние на результаты анализа. Компоненты с низким значением не оказывают влияния на результаты. При влиянии элемента j формула Н.11 примет следующий вид

$$\hat{X}_i = \frac{C_i}{1+\alpha_{ij}C_j}. \qquad (Н.13)$$

Пример 3: Скорректированную калибровочную кривую для Fe_2O_3, включающую только компонент Cr_2O_3 и использование комплектов стандартных образцов для хромомагнезитовых кирпичей и мертелей, строят следующим образом.

Действие 3-1 В таблице Н.3 приведены измеренные интенсивности, массовые доли оксида железа в калибровочных дисках JRRM 501—512 и рассчитанные предполагаемые основные значения $\hat{X}_{Fe_2O_3}$.

Таблица Н.3 — Предполагаемые основные значения для Fe_2O_3

Номер JRRM	Значения для Fe_2O_3				
	$C_{Fe_2O_3}$, %	$I_{Fe_2O_3}$ (тысяча счетов/с)	$\alpha_{Fe_2O_3,Cr_2O_3} \times \times C_{Cr_2O_3}$	$1+\alpha_{Fe_2O_3,Cr_2O_3} \times \times C_{Cr_2O_3}$	$\hat{X}_{Fe_2O_3} = \frac{C_{Fe_2O_3}}{1+\alpha_{Fe_2O_3,Cr_2O_3} \times C_{Cr_2O_3}}$
501	4,813	21,534	0,0191	1,0191	4,722
502	1,022	5,218	0,0508	1,0508	0,973
503	3,009	12,724	0,0922	1,0923	2,755
504	4,117	16,574	0,1244	1,1244	3,662
505	17,78	66,829	0,1473	1,1473	15,497
506	7,495	27,881	0,1910	1,1910	6,293
507	12,97	45,983	0,2166	1,2166	10,661
508	22,71	76,147	0,2586	1,2586	18,044
509	10,16	34,109	0,2886	1,2886	7,885
510	14,95	47,983	0,3402	1,3402	11,155
511	27,09	83,774	0,3538	1,3538	20,010
512	26,02	103,590	0,0338	1,0338	25,169

Примечание — Произведение ($\alpha_{Fe_2O_3,Cr_2O_3} \times C_{Cr_2O_3}$) соответствует произведению $\alpha_{Fe_2O_3,Cr_2O_3} \times$ $\times$ 0,006 77 (*таблица Н.9, случай* 3) $\times C_{Cr_2O_3}$ (*таблица Е.7*).

Действие 3-2 Предполагаемую калибровочную кривую, пример 4, рассчитывают методом наименьших квадратов с использованием интенсивности рентгеновского излучения $I_{Fe_2O_3}$, и предполагаемых основных значений Fe_2O_3.

$$\hat{X}_{Fe_2O_3} = 0{,}00017\, I_{Fe_2O_3} - 0{,}156. \qquad (Пример 4)$$

Формулу (Н.9) можно выразить следующим образом

$$C_{Fe_2O_3} = (0{,}00017\, I_{Fe_2O_3} - 0{,}156)(1 + 0{,}00677\, C_{Fe_2O_3}). \qquad (Пример 5)$$

При проведении анализа неизвестной пробы результаты определения компонента j, для которого коэффициент корректировки массовой абсорбции определен, вычисляют по формуле

$$C_i = a_j I_j^2 + b_j I_j + c_j. \qquad (Н.14)$$

Результаты определения компонента i вычисляют по формуле

$$C_i = \hat{X}_i (1 + \Sigma \alpha_{ij} C_j). \qquad (Н.15)$$

Пример 4. Содержание Fe_2O_3 в неизвестной пробе рассчитывают при помощи предполагаемой основной калибровочной кривой для оксида Fe_2O_3 и коэффициентов корректировки массовой абсорбции.

Действие 4-1. Измеренные величины и калибровочные кривые приведены в таблице Н.4.

Таблица Н.4 — Процедура 4: последовательность расчетов

	Fe_2O_3	Cr_2O_3
Интенсивность рентгеновского излучения компонентов в неизвестной пробе	$I_{Fe_2O_3}$ = 58,853, тысяча счетов/секунда	$I_{Cr_2O_3}$ =315,39, kc/s
Предполагаемая основная калибровочная кривая	$\hat{X}_{Fe_2O_3} = 0{,}00017 \cdot (I_{Fe_2O_3})^2 + 0{,}2263 I_{Fe_2O_3} - 0{,}156$	
Скорректированная калибровочная кривая	$C_{Fe_2O_3} = \hat{X}_{Fe_2O_3} \cdot (1 + 0{,}00677 C_{Cr_2O_3})$	$C_{Cr_2O_3} = 0{,}11487 I_{Cr_2O_3} - 0{,}737$,

Действие 4-2. Содержание Cr_2O_3 вычисляют по формуле Н.14 с использованием значений таблицы Н.4.

$$C_{Cr_2O_3} = 0{,}11487 \times 315{,}39 - 0{,}737 = 35{,}492.$$

Действие 4-3. Содержание Fe_2O_3 вычисляют по формуле Н.15 с учетом значения содержания Cr_2O_3 и значения, приведенного в таблице Н.4.

$$C_{Fe_2O_3} = [0{,}000171 \times (58{,}853)^2 + 0{,}22636 \times 58{,}853 - 0{,}156] \cdot (1 + 0{,}00677 \times 35{,}492) = 17{,}064.$$

Если на компонент ***j*** влияют другие присутствующие компоненты, измеряемый компонент ***i*** и скорректированный компонент ***j*** вычисляют по формулам

$$C_i = \hat{X}_i (1 + \Sigma \alpha_{ij} C_j), \quad \text{(Н.16)}$$

$$C_j = \hat{X}_j (1 + \Sigma \alpha_{jk} C_k). \quad \text{(Н.17)}$$

При необходимости корректировки компонента *j* компонентом *i*, который обозначен как *k*, выполняют итерированные конвергентные расчеты с целью получения точных результатов для обоих компонентов.

Пример 5. Значения итерации для Fe_2O_3 и Cr_2O_3 вычисляют следующим образом.

Рассчитывают предполагаемую основную калибровочную кривую Cr_2O_3

$\hat{X}_{Cr_2O_3} = 0{,}11649 I_{Cr_2O_3} - 0{,}85418$, $\alpha_{Fe_2O_3} = 0{,}00065$. Значения интенсивности приведены в таблице Н.4.

Действие 5-1. Рассчитывают предполагаемые основные значения Fe_2O_3 и Cr_2O_3:

$$\hat{X}_{Fe_2O_3} = 0{,}000171 \times (58{,}853)^2 + 0{,}22636 \times 58{,}853 - 0{,}156 = 13{,}758$$

$$\hat{X}_{Cr_2O_3} = 0{,}11649 \times 315{,}39 - 0{,}85418 = 35{,}886$$

Действие 5-2. Рассчитывают первую итерацию

$$C_{Fe_2O_3} = 13{,}758(1 + 0{,}00677 \hat{X}_{Cr_2O_3}) = 13{,}758(1 + 0{,}00677 \times 35{,}886) = 17{,}100$$

$$C_{Cr_2O_3} = 35{,}886(1 - 0{,}00065 \hat{X}_{Fe_2O_3}) = 35{,}886(1 - 0{,}00065 \times 13{,}758) = 35{,}565$$

Действие 5-3. Рассчитывают вторую итерацию

$$C_{Fe_2O_3} = 13{,}758(1 + 0{,}00677 W_{Cr_2O_3}) = 13{,}758(1 + 0{,}00677 \times 35{,}565) = 17{,}071$$

$$C_{Cr_2O_3} = 35{,}886(1 - 0{,}00065 W_{Fe_2O_3}) = 35{,}886(1 - 0{,}00065 \times 17{,}071) = 35{,}487$$

Действие 5-4. Рассчитывают третью итерацию

$$C_{Fe_2O_3} = 13{,}758(1 + 0{,}00677 W_{Cr_2O_3}) = 13{,}758(1 + 0{,}00677 \times 35{,}487) = 17{,}063$$

$$C_{Cr_2O_3} = 35{,}886(1 - 0{,}00065 W_{Fe_2O_3}) = 35{,}886(1 - 0{,}00065 \times 17{,}071) = 35{,}487$$

Действие 5-5. Рассчитывают четвертую итерацию

$$C_{Fe_2O_3} = 13{,}758(1 + 0{,}00677 W_{Cr_2O_3}) = 13{,}758(1 + 0{,}00677 \times 35{,}487) = 17{,}063$$

$$C_{Cr_2O_3} = 35{,}886(1 - 0{,}00065 W_{Fe_2O_3}) = 35{,}886(1 - 0{,}00065 \times 17{,}063) = 35{,}488$$

Примечание — $C_{Fe_2O_3}$ подтверждают для итерации при расчете третьей итерации.

Для систем с большим числом компонентов в ходе измерений необходимо проводить конвергентные расчеты с использованием персонального компьютера.

b) Метод множественной регрессии

Метод исключает необходимость в предполагаемых основных калибровочных кривых и позволяет непосредственно определить коэффициенты калибровочных кривых a, b и c, используя теоретические матричные коэффициенты из таблиц Н.5—Н.12. Обычно достаточно программы нелинейной множественной регрессии.

Таблица Н.5 — Пример теоретических коэффициентов для учета матричных влияний для огнеупоров из обожженной глины

Случай 1

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Al_2O_3			–0,000 38	–0,000 33	–0,000 37	–0,000 30	–0,000 10	–0,000 10	–0,000 27
Fe_2O_3	–0,000 38	–0,001 15		–0,001 77	0,000 92	–0,001 52	0,001 15	0,001 12	–0,001 40
TiO_2	–0,001 05	–0,000 41	0,007 15		0,006 88	–0,001 69	0,000 46	0,000 48	–0,001 69
MnO	–0,000 51	–0,001 00	0,001 81	–0,001 80		–0,001 66	0,001 01	0,000 99	–0,001 55
CaO	–0,001 21	–0,000 24	0,007 27	–0,006 28	–0,007 05		0,000 30	0,000 33	–0,001 47
MgO	–0,000 19	–0,001 48	–0,000 60	–0,000 52	–0,000 58	–0,000 47		–0,000 20	–0,000 44
Na_2O	–0,000 34	–0,001 24	–0,000 91	–0,000 79	–0,000 89	–0,000 72	0,001 27		–0,000 67
K_2O	–0,001 36	–0,000 09	–0,007 17	0,006 02	0,006 92	0,005 33	0,000 15	0,000 18	

Примечание — Условия проведения анализа: Rh —трубка с торцевым окном; 50 kV; плавень $Li_2B_4O_7$ в соотношении с пробой 10:1; базовый компонент SiO_2 и основной компонент Al_2O_3.

Случай 2

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Al_2O_3			–0,000 38	–0,000 33	–0,000 37	–0,000 30	–0,000 09	–0,000 09	–0,000 28
Fe_2O_3	–0,000 39	0,001 32		–0,000 77	0,001 07	–0,000 73	0,001 25	0,001 18	–0,000 70
TiO_2	–0,001 41	0,000 13	0,007 17		0,006 89	–0,001 12	0,000 10	0,000 06	–0,001 31
MnO	–0,000 51	0,001 17	0,001 98	–0,000 94		–0,000 91	0,001 12	0,001 05	–0,000 87
CaO	–0,001 50	0,000 05	0,007 28	0,006 29	0,007 06		0,000 01	–0,000 03	–0,001 22
MgO	–0,000 20	0,001 68	–0,000 60	–0,000 52	–0,000 59	–0,000 47		–0,000 19	–0,000 44
Na_2O	–0,000 35	0,001 43	–0,000 91	–0,000 80	–0,000 89	–0,000 72	0,001 40		–0,000 68
K_2O	–0,001 58	–0,000 05	0,007 18	0,006 04	0,006 93	0,005 39	–0,000 09	–0,000 12	

Примечание — Условия проведения анализа: Cr —трубка с боковым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_4O_7$ =1:10 базовый компонент SiO_2; второй базовый компонент Al_2O_3.

Случай 3

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Al_2O_3			–0,000 38	–0,000 33	–0,000 37	–0,000 29	–0,000 10	–0,000 09	–0,000 27
Fe_2O_3	–0,000 36	0,001 20		–0,001 71	0,000 68	–0,001 41	0,001 19	0,001 15	–0,001 27
TiO_2	–0,001 04	0,000 45	0,007 13		0,006 85	–0,001 73	0,000 49	0,000 51	–0,001 70
MnO	–0,000 49	0,001 05	0,001 54	–0,001 80		–0,001 58	0,001 05	0,001 02	–0,001 46
CaO	–0,001 21	0,000 28	0,007 25	0,006 26	0,007 03		0,000 33	0,000 35	–0,001 54
MgO	–0,000 19	0,001 52	–0,000 60	–0,000 52	–0,000 58	–0,000 46		–0,000 20	–0,000 43
Na_2O	–0,000 34	0,001 27	–0,000 91	–0,000 79	–0,000 88	–0,000 71	0,001 19		–0,000 67
K_2O	–0,001 35	0,000 13	0,007 15	0,006 00	0,006 90	0,005 30	0,000 17	0,000 20	

Примечание — Условия проведения анализа: Rh —трубка с торцевым окном; 40 kV; с одновременной регистрацией; образец: $Li_2B_4O_7$ =1:10; базовый компонент SiO_2; второй базовый компонент Al_2O_3.

Таблица Н.6 — Пример теоретических коэффициентов для учета матричных влияний в изделиях из диоксида кремния (кварца)

Случай 1

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Al_2O_3			–0,000 38	–0,000 33	–0,000 37	–0,000 30	–0,000 09	–0,000 09	–0,000 27
Fe_2O_3	–0,000 36	0,00115		–0,001 78	0,000 92	–0,001 52	0,001 16	0,001 13	–0,001 39
TiO_2	–0,001 03	0,000 41	0,007 15		0,006 88	–0,001 68	0,000 46	0,000 49	–0,001 68
MnO	–0,000 49	0,001 00	0,001 81	–0,001 81		–0,001 66	0,001 02	0,000 99	–0,001 55
CaO	–0,001 20	0,000 25	0,007 27	0,006 28	0,007 05		0,000 30	0,000 33	–0,001 48
MgO	–0,000 18	0,001 48	–0,000 60	–0,000 52	–0,000 58	–0,000 47		–0,000 20	–0,000 44
Na_2O	–0,000 33	0,001 24	–0,000 91	–0,000 79	–0,000 89	–0,000 72	0,001 27		–0,000 67
K_2O	–0,001 34	0,000 09	0,007 17	0,006 02	0,006 92	0,005 33	0,000 15	0,000 18	

Примечание — Условия проведения анализа: Rh — трубка с торцевым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_4O_7$ =1:10; базовый компонент SiO_2; второй базовый компонент Al_2O_3.

Случай 2

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Al_2O_3			–0,000 38	–0,000 33	–0,000 37	–0,000 30	–0,000 09	–0,000 08	–0,000 28
Fe_2O_3	–0,000 37	0,001 32		–0,000 77	0,001 07	–0,000 73	0,001 26	0,001 18	–0,000 70
TiO_2	–0,001 37	0,000 15	0,007 17		0,006 89	–0,001 11	0,000 11	0,000 07	–0,001 30
MnO	–0,000 50	0,001 17	0,001 98	–0,000 94		–0,000 90	0,001 12	0,001 05	–0,000 87
CaO	–0,001 48	0,000 05	0,007 28	0,006 29	0,007 06		0,000 00	–0,000 03	–0,001 23
MgO	–0,000 19	0,001 68	–0,000 60	–0,000 52	–0,000 59	–0,000 47		–0,000 19	–0,000 44
Na_2O	–0,000 34	0,001 44	–0,000 91	–0,000 80	–0,000 89	–0,000 72	0,001 40		–0,000 68
K_2O	–0,001 55	–0,000 04	0,007 18	0,006 04	0,006 93	0,005 39	–0,000 08	–0,000 12	

Примечание — Условия проведения анализа: Cr — трубка с боковым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_4O_7$ =1:10; базовый компонент SiO_2; второй базовый компонент Al_2O_3.

Случай 3

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Al_2O_3			–0,000 38	–0,000 33	–0,000 37	–0,000 29	–0,000 09	–0,000 09	–0,000 27
Fe_2O_3	–0,000 35	0,001 20		–0,001 72	0,000 68	–0,001 40	0,001 19	0,001 16	–0,001 27
TiO_2	–0,001 03	0,000 45	0,007 13		0,006 85	–0,001 72	0,000 49	0,000 51	–0,001 70
MnO	–0,000 48	0,001 05	0,001 54	–0,001 81		–0,001 58	0,001 06	0,001 02	–0,001 45
CaO	–0,001 20	0,000 29	0,007 25	0,006 26	0,007 03		0,000 33	0,000 35	–0,001 55
MgO	–0,000 18	0,001 52	–0,000 60	–0,000 52	–0,000 58	–0,000 46		–0,000 20	–0,000 43
Na_2O	–0,000 33	0,001 28	–0,000 91	–0,000 79	–0,000 88	–0,000 71	0,001 30		–0,000 67
K_2O	–0,001 34	0,000 13	0,007 15	0,006 00	0,006 90	0,005 30	0,000 18	0,000 20	

Примечание — Условия проведения анализа: Rh — трубка с торцевым окном; 40 kV; с одновременной регистрацией; образец: $Li_2B_4O_7$ =1:10; базовый компонент SiO_2; второй базовый компонент Al_2O_3.

Таблица Н.7 — Пример теоретических коэффициентов для учета матричных влияний в изделиях из высокоглиноземистых огнеупоров

Случай 1

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
SiO_2			0,000 40	0,000 34	0,000 39	0,000 30	0,000 11	0,000 10	0,000 28
Fe_2O_3	–0,000 34	0,001 14		–0,001 48	0,001 34	–0,001 25	0,001 27	0,001 24	–0,001 15
TiO_2	–0,001 01	0,000 40	0,007 84		0,007 54	–0,001 43	0,000 57	0,000 59	–0,001 45
MnO	–0,000 47	0,000 99	0,002 28	–0,001 50		–0,001 39	0,001 13	0,001 10	–0,001 30
CaO	–0,001 18	0,000 24	0,007 96	0,006 84	0,007 71		0,000 40	0,000 43	–0,001 23
MgO	–0,000 15	0,001 47	–0,000 23	–0,000 19	-0,000 22	–0,000 18		–0,000 11	–0,000 17
Na_2O	–0,000 30	0,001 23	–0,000 55	–0,000 48	-0,000 53	–0,000 43	0,001 38		–0,000 41
K_2O	–0,001 32	0,000 08	0,007 86	0,006 57	0,007 58	0,005 80	0,000 25	0,000 28	

Примечание — Условия проведения анализа: Rh — трубка с торцевым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_4O_7$ =1:10; базовый компонент Al_2O_3; второй базовый компонент SiO_2.

Случай 2

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
SiO_2			0,000 40	0,000 35	0,000 39	0,000 31	0,000 10	0,000 10	0,000 28
Fe_2O_3	–0,000 35	0,001 31		–0,000 45	0,001 50	–0,000 44	0,001 36	0,001 28	–0,000 43
TiO_2	–0,001 41	0,000 12	0,007 86		0,007 55	–0,000 85	0,000 19	0,000 15	–0,001 06
MnO	–0,000 47	0,001 16	0,002 46	–0,000 63		–0,000 63	0,001 22	0,001 15	–0,000 61
CaO	–0,001 50	0,000 04	0,007 98	0,006 86	0,007 72		0,000 10	0,000 06	–0,000 97
MgO	–0,000 15	0,001 68	–0,000 23	–0,000 19	–0,000 22	–0,000 18		–0,000 10	–0,000 17
Na_2O	–0,000 30	0,001 43	–0,000 55	–0,000 48	–0,000 53	–0,000 44	0,001 51		–0,000 42
K_2O	–0,001 58	–0,000 06	0,007 87	0,006 60	0,007 59	0,005 86	0,000 01	–0,000 03	

Примечание — Условия проведения анализа: Cr — трубка с боковым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_4O_7$ =1:10; базовый компонент Al_2O_3; второй базовый компонент SiO_2.

Случай 3

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
SiO_2			0,000 40	0,000 34	0,000 39	0,000 30	0,000 11	0,000 10	0,000 28
Fe_2O_3	–0,000 32	0,001 19		–0,001 42	0,001 10	–0,001 41	0,001 31	0,001 26	–0,001 02
TiO_2	–0,001 00	0,000 45	0,007 82		0,007 51	–0,001 47	0,000 60	0,000 61	–0,001 46
MnO	–0,000 45	0,001 05	0,002 00	–0,001 51		–0,001 31	0,001 17	0,001 13	–0,001 21
CaO	–0,001 17	0,000 28	0,007 94	0,006 82	0,007 69		0,000 43	0,000 45	–0,001 30
MgO	–0,000 15	0,001 51	–0,000 23	–0,000 19	–0,000 22	–0,000 17		–0,000 11	–0,000 17
Na_2O	–0,000 30	0,001 27	–0,000 55	–0,000 47	–0,000 53	–0,000 43	0,001 41		–0,000 41
K_2O	–0,001 32	0,000 12	0,007 84	0,006 55	0,007 56	0,005 77	0,000 28	0,000 30	

Примечание — Условия проведения анализа: Rh — трубка с торцевым окном; 40 kV; с одновременной регистрацией; образец: $Li_2B_4O_7$ =1:10; базовый компонент Al_2O_3; второй базовый компонент SiO_2.

Таблица Н.8 — Пример теоретических коэффициентов для учета матричных влияний в изделиях из оксида магния

Случай 1

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO
SiO_2		–0,001 29	0,000 64	0,000 55	0,000 62	0,000 49	
Al_2O_3	0,000 15		0,000 23	0,000 20	0,000 22	0,000 18	–0,000 11
Fe_2O_3	–0,000 20	–0,000 30		–0,001 34	0,001 60	–0,001 12	0,001 14
TiO_2	–0,000 88	–0,000 94	0,008 26		0,007 93	–0,001 28	0,000 45
MnO	–0,000 33	–0,000 43	0,002 56	–0,001 37		–0,001 26	0,001 00
CaO	–0,001 05	–0,001 08	0,008 38	0,007 17	0,008 11		0,000 29

Примечание — Условия проведения анализа: Rh — трубка с торцевым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_4O_7$ =1:10; базовый компонент MgO; второй базовый компонент SiO_2.

Случай 2

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO
SiO_2		–0,001 44	0,000 64	0,000 55	0,000 62	0,000 49	
Al_2O_3	0,000 15		0,000 23	0,000 20	0,000 22	0,000 18	–0,000 10
Fe_2O_3	–0,000 20	–0,000 33		–0,000 26	0,001 76	–0,000 27	0,001 24
TiO_2	–0,001 30	–0,001 41	0,008 28		0,007 94	–0,000 67	0,000 07
MnO	–0,000 33	–0,000 46	0,002 75	–0,000 45		–0,000 46	0,001 10
CaO	–0,001 39	–0,001 49	0,008 40	0,007 19	0,008 12		–0,000 03

Примечание — Условия проведения анализа: Cr — трубка с боковым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_4O_7$ =1:10; базовый компонент MgO; второй базовый компонент SiO_2.

Случай 3

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO
SiO_2		–0,001 32	0,000 64	0,000 54	0,000 62	0,000 49	
Al_2O_3	0,000 15		0,000 23	0,000 19	0,000 22	0,000 18	–0,000 11
Fe_2O_3	–0,000 18	–0,000 29		–0,001 28	0,001 34	–0,001 00	0,001 18
TiO_2	–0,000 87	–0,000 93	0,008 24		0,007 90	–0,001 32	0,000 48
MnO	–0,000 31	–0,000 42	0,002 28	–0,001 37		–0,001 18	0,001 04
CaO	–0,001 04	–0,001 08	0,008 36	0,007 15	0,008 09		0,000 32

Примечание — Условия проведения анализа: Rh — трубка с торцевым окном; 40 kV; с одновременной регистрацией; образец: $Li_2B_4O_7$ =1:10; базовый компонент MgO; второй базовый компонент SiO_2.

Таблица Н.9 — Пример теоретических коэффициентов для учета матричных влияний в изделиях из хромомагниевых огнеупоров

Случай 1

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Cr_2O_3
SiO_2		–0,000 67	0,000 34	0,000 29	0,000 33	0,000 26	–0,000 40	0,000 32
Al_2O_3	0,000 08		0,000 13	0,000 10	0,000 12	0,000 10	–0,000 44	0,000 11
Fe_2O_3	–0,000 10	–0,000 15		–0,000 54	0,000 86	-0,000 48	0,000 14	–0,000 62
TiO_2	–0,000 45	–0,000 49	0,004 44		0,004 26	-0,000 60	–0,000 18	0,004 06
MnO	–0,000 17	–0,000 22	0,001 37	–0,000 66		-0,000 62	0,000 07	0,000 71
CaO	–0,000 54	–0,000 56	0,004 51	0,003 85	0,004 35		–0,000 26	0,004 19
Cr_2O_3	–0,000 29	–0,000 33	0,006 79	–0,000 61	0,000 85	-0,000 65		

Примечание — Условия проведения анализа: Rh — трубка с торцевым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_40_7$:$LiNO_3$ =1:20:10; базовый компонент MgO; второй базовый компонент Cr_2O_3.

Случай 2

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Cr_2O_3
SiO_2		–0,000 75	0,000 35	0,000 29	0,000 33	0,000 26	–0,000 45	0,000 32
Al_2O_3	0,000 08		0,000 13	0,000 10	0,000 12	0,000 10	–0,000 49	0,000 12
Fe_2O_3	–0,000 10	–0,000 16		–0,000 12	0,000 95	–0,000 13	0,000 13	–0,000 58
TiO_2	–0,000 69	–0,000 74	0,004 45		0,004 27	–0,000 35	–0,000 45	0,004 07
MnO	–0,000 17	–0,000 24	0,001 47	–0,000 23		–0,000 24	0,000 06	0,000 77
CaO	–0,000 73	–0,000 78	0,004 51	0,003 85	0,004 36		–0,000 49	0,004 20
Cr_2O_3	–0,000 29	–0,000 33	0,006 81	–0,000 38	0,000 90	–0,000 39		

Примечание — Условия проведения анализа: Cr — трубка с боковым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_4O_7$:$LiNO_3$ =1:20:10; базовый компонент MgO; второй базовый компонент Cr_2O_3.

Случай 3

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Cr_2O_3
SiO_2		–0,000 69	0,000 34	0,000 29	0,000 33	0,000 26	–0,000 41	0,000 32
Al_2O_3	0,000 08		0,000 12	0,000 10	0,000 12	0,000 09	–0,000 46	0,000 11
Fe_2O_3	–0,000 09	–0,000 15		–0,000 53	0,000 73	–0,000 44	0,000 14	–0,000 65
TiO_2	–0,000 45	–0,000 48	0,004 43		0,004 24	–0,000 63	–0,000 18	0,004 05
MnO	–0,000 16	–0,000 22	0,001 22	–0,000 66		–0,000 59	0,000 07	0,000 59
CaO	–0,000 54	–0,000 56	0,004 50	0,003 83	0,004 34		–0,000 26	0,004 18
Cr_2O_3	–0,000 29	–0,000 32	0,006 77	–0,000 64	0,000 74	–0,000 64		

Примечание — Условия проведения анализа: Rh — трубка с торцевым окном; 40 kV; с одновременной регистрацией; образец: $Li_2B_4O_7$:$LiNO_3$ = 1:20:10; базовый компонент MgO; второй базовый компонент Cr_2O_3.

Таблица Н.10 — Пример теоретических коэффициентов для учета матричных влияний в изделиях из циркона и диоксида циркония

Случай 1

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты											
	SiO_2 (Si Kα)	Al_2O_3 (Al Kα)	Fe_2O_3 (Fe Kα)	TiO_2 (Ti Kα)	CaO (Ca Kα)	MgO (Mg Kα)	Na_2O (Na Kα)	K_2O (K Kα)	P_2O_5 (P Kα)	Cr_2O_3 (Cr Kα)	ZrO_2 (Zr Lα)	HfO_2 (Hf Mα)
SiO_2		–0,000 73	–0,003 17	–0,003 06	–0,002 95	–0,000 58	–0,000 45	–0,002 89	0,000 25	–0,003 14		–0,000 84
Al_2O_3	0,000 46		–0,003 43	–0,003 29	–0,003 16	–0,000 67	–0,000 54	–0,003 08	0,000 08	–0,003 39	–0,000 17	0,000 53
Fe_2O_3	0,000 16	0,000 37		–0,003 88	–0,003 71	0,000 55	0,000 67	–0,003 59	–0,000 23	–0,003 93	–0,000 49	0,000 24
TiO_2	–0,000 57	–0,000 34	0,001 74		–0,004 01	–0,000 13	0,000 04	–0,003 97	–0,000 97	0,001 38	–0,001 20	–0,000 48
CaO	–0,000 75	–0,000 49	0,001 80	0,001 30		–0,000 28	–0,000 11	–0,003 81	–0,001 13	0,001 53	–0,001 36	–0,000 66
MgO	0,000 30	0,000 63	–0,003 58	–0,003 42	–0,003 28		–0,000 64	–0,003 20	–0,000 07	–0,003 53	–0,000 32	0,000 37
Na_2O	0,000 14	0,000 40	–0,003 79	–0,003 61	–0,003 46	0,000 61		–0,003 37	–0,000 24	–0,003 73	–0,000 49	0,000 21
K_2O	–0,000 90	–0,000 63	0,001 73	0,001 13	0,000 81	–0,000 42	–0,000 26		–0,001 27	0,001 41	–0,001 50	–0,000 81
P_2O_5	–0,000 88	–0,000 69	–0,002 98	–0,002 91	–0,002 83	–0,000 53	–0,000 40	–0,002 77		–0,002 97	–0,001 30	–0,000 80
Cr_2O_3	–0,000 23	0,000 00	0,004 55	–0,003 98	–0,003 95	0,000 20	0,000 35	–0,003 87	–0,000 64		–0,000 89	–0,000 15
HfO_2	0,003 79	0,000 24	0,001 84	0,000 94	0,000 88	0,000 11	–0,000 01	0,000 89	0,003 47	0,001 18	0,003 11	

Примечание – Условия проведения анализа: Rh –трубка с торцевым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_4O_7$:$LiNO_3$ =1:20:10; базовый компонент ZrO_2; второй базовый компонент SiO_2.

Случай 2

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты											
	SiO_2 (Si Kα)	Al_2O_3 (Al Kα)	Fe_2O_3 (Fe Kα)	TiO_2 (Ti Kα)	CaO (Ca Kα)	MgO (Mg Kα)	Na_2O (Na Kα)	K_2O (K Kα)	P_2O_5 (P Kα)	Cr_2O_3 (Cr Kα)	ZrO_2 (Zr Lα)	HfO_2 (Hf Mα)
SiO_2		–0,000 57	–0,003 28	–0,003 21	–0,003 06	–0,000 48	–0,000 40	–0,002 98	0,001 09	–0,002 67		–0,000 60
Al_2O_3	0,001 01		–0,003 53	–0,003 43	–0,003 26	–0,000 57	–0,000 49	–0,003 17	0,000 92	–0,002 94	–0,000 19	0,001 03
Fe_2O_3	0,000 71	0,000 74		–0,003 66	–0,003 50	0,000 78	0,000 80	–0,003 41	0,000 59	–0,003 76	–0,000 49	0,000 74
TiO_2	–0,000 33	–0,000 30	0,001 55		–0,003 77	0,000 25	–0,000 20	–0,003 84	–0,000 43	0,002 18	–0,001 40	–0,000 30
CaO	–0,000 46	–0,000 41	0,001 61	0,001 06		–0,000 36	–0,000 31	–0,003 80	–0,000 54	0,002 33	–0,001 49	–0,000 42
MgO	0,000 84	0,001 02	–0,003 68	–0,003 56	–0,003 38		–0,000 59	–0,003 29	0,000 76	–0,003 09	–0,000 34	0,000 86
Na_2O	0,000 68	0,000 78	–0,003 89	–0,003 74	–0,003 56	0,000 85		–0,003 45	0,000 57	–0,003 30	–0,000 51	0,000 70
K_2O	–0,000 57	–0,000 50	0,001 54	0,000 88	0,000 67	–0,000 46	–0,000 41		–0,000 63	0,002 20	–0,001 58	–0,000 54
P_2O_5	–0,000 62	–0,000 52	–0,003 09	–0,003 06	–0,002 93	–0,000 43	–0,000 35	–0,002 87		–0,002 49	–0,001 60	–0,000 55
Cr_2O_3	0,000 30	0,000 37	0,004 31	–0,003 99	–0,003 83	0,000 44	0,000 49	–0,003 73	0,000 16		–0,000 88	0,000 34
HfO_2	0,004 22	0,000 04	0,002 45	0,001 32	0,001 27	–0,000 03	–0,000 10	0,001 27	0,004 17	0,003 43	0,002 73	

Примечание — Условия проведения анализа: Cr — трубка с боковым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_4O_7$:$LiNO_3$ =1:20:10, базовый компонент ZrO_2; второй базовый компонент SiO_2.

Случай 3

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты											
	SiO_2 (Si Kα)	Al_2O_3 (Al Kα)	Fe_2O_3 (Fe Kα)	TiO_2 (Ti Kα)	CaO (Ca Kα)	MgO (Mg Kα)	Na_2O (Na Kα)	K_2O (K Kα)	P_2O_5 (P Kα)	Cr_2O_3 (Cr Kα)	ZrO_2 (Zr Lα)	HfO_2 (Hf Mα)
SiO_2		–0,000 66	–0,003 25	–0,003 10	–0,002 98	–0,000 52	–0,000 41	–0,002 91	0,000 47	–0,003 20		–0,000 76
Al_2O_3	0,000 64		–0,003 51	–0,003 33	–0,003 18	–0,000 62	–0,000 50	–0,003 10	0,000 31	–0,003 45	–0,000 17	0,000 69
Fe_2O_3	0,000 34	0,000 51		–0,003 98	–0,003 73	0,000 64	0,000 73	–0,003 60	–0,000 01	–0,00417	–0,000 48	0,000 40
TiO_2	–0,000 40	–0,000 21	0,001 55		–0,004 11	–0,000 04	0,000 10	–0,004 04	–0,000 76	0,001 24	–0,001 20	–0,000 33
CaO	–0,000 58	–0,000 37	0,001 62	0,001 21		–0,001 19	–0,000 05	–0,003 94	–0,000 93	0,001 39	–0,001 37	–0,000 51
MgO	0,000 48	0,000 77	–0,003 66	–0,003 45	–0,003 30		–0,000 61	–0,003 22	0,000 15	–0,003 58	–0,000 32	0,000 52
Na_2O	0,000 32	0,000 54	–0,003 86	–0,003 64	–0,003 48	0,000 70		–0,003 38	–0,000 03	–0,003 78	–0,000 49	0,000 37
K_2O	–0,000 74	–0,000 51	0,001 56	0,001 03	0,000 73	–0,000 34	–0,000 20		–0,001 08	0,001 28	–0,001 51	–0,000 67
P_2O_5	–0,000 78	–0,000 61	–0,003 07	–0,002 95	–0,002 85	–0,000 48	–0,000 36	–0,002 80		–0,003 03	–0,001 38	–0,000 71
Cr_2O_3	–0,000 06	0,000 14	0,004 31	–0,00415	–0,004 01	0,000 30	0,000 41	–0,003 90	–0,000 42		–0,000 88	0,000 01
HfO_2	0,003 91	0,000 18	0,000 87	0,000 59	0,000 70	0,000 06	–0,000 04	0,000 75	0,003 62	0,000 58	0,002 99	

Примечание — Условия проведения анализа: Rh — трубка с торцевым окном; 40 kV; с одновременной регистрацией; образец: $Li_2B_4O_7$: $LiNO_3$ = 1:20:10; базовый компонент ZrO_2; второй базовый компонент SiO_2.

Таблица Н.11 — Пример теоретических коэффициентов для учета матричных влияний в изделиях из AZS

Случай 1

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты											
	SiO_2 (Si Kα)	Al_2O_3 (Al Kα)	Fe_2O_3 (Fe Kα)	TiO_2 (Ti Kα)	CaO (Ca Kα)	MgO (Mg Kα)	Na_2O (Na Kα)	K_2O (K Kα)	P_2O_5 (P Kα)	Cr_2O_3 (Cr Kα)	ZrO_2 (Zr Lα)	HfO_2 (Hf Mα)
SiO_2		–0,000 77	0,000 40	0,000 35	0,000 31	0,000 11	0,000 10	0,000 28	0,000 16	0,000 38	0,000 17	–0,001 30
Fe_2O_3	–0,000 29	0,000 32		–0,001 01	–0,000 89	0,001 31	0,001 27	–0,000 81	–0,000 32	–0,001 04	–0,000 33	–0,000 28
TiO_2	–0,000 99	–0,000 38	0,007 87		–0,001 29	0,000 59	0,000 61	–0,001 33	–0,001 05	0,007 23	–0,001 06	–0,000 96
CaO	–0,001 16	–0,000 54	0,007 98	0,006 86		0,000 42	0,000 45	–0,001 08	–0,001 21	0,007 45	–0,001 22	–0,001 13
MgO	–0,000 15	0,000 59	–0,000 23	–0,000 19	–0,000 18		–0,000 11	–0,000 17	–0,000 15	–0,000 21	–0,000 15	–0,000 15
Na_2O	–0,000 30	0,000 37	–0,000 55	–0,000 48	–0,000 44	0,001 38		–0,000 41	–0,000 33	–0,000 52	–0,000 33	–0,000 30
K_2O	–0,001 30	–0,000 67	0,007 87	0,006 59	0,005 82	0,000 27	0,000 30		–0,001 35	0,007 28	–0,001 36	–0,001 28
P_2O_5	–0,001 27	–0,000 72	0,000 69	0,000 57	0,000 49	0,000 16	0,000 16	0,000 44		0,000 64	–0,001 15	–0,001 26
Cr_2O_3	–0,000 67	–0,000 04	0,012 16	–0,001 13	–0,001 23	0,000 94	0,000 94	–0,001 19	–0,000 73		–0,000 74	–0,000 65
ZrO_2	–0,000 44		0,004 81	0,004 77	0,004 54	0,000 73	0,000 57	0,004 39	–0,000 08	0,004 89		–0,000 50
HfO_2	0,003 16	0,000 17	0,007 18	0,006 00	0,005 72	0,000 81	0,000 54	0,005 58	0,003 34	0,006 39	0,003 33	

Примечание — Условия проведения анализа: Rh — трубка с торцевым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_4O_7$ = 1:10; базовый компонент Al_2O_3; второй базовый компонент ZrO_2.

Случай 2

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты											
	SiO_2 (Si Kα)	Al_2O_3 (Al Kα)	Fe_2O_3 (Fe Kα)	TiO_2 (Ti Kα)	CaO (Ca Kα)	MgO (Mg Kα)	Na_2O (Na Kα)	K_2O (K Kα)	P_2O_5 (P Kα)	Cr_2O_3 (Cr Kα)	ZrO_2 (Zr Lα)	HfO_2 (Hf Mα)
SiO_2		–0,000 61	0,000 40	0,000 35	0,000 31	0,000 10	0,000 09	0,000 28	0,000 16	0,000 37	0,000 16	–0,001 47
Fe_2O_3	–0,000 28	0,000 66		–0,000 36	–0,000 36	0,001 42	0,001 35	–0,000 36	–0,000 31	–0,001 87	–0,000 31	–0,000 27
TiO_2	–0,001 32	–0,000 39	–0,007 88		–0,000 77	0,000 26	0,000 23	–0,001 00	–0,001 34	0,007 22	–0,001 34	–0,001 30
CaO	–0,001 42	–0,000 49	0,007 99	0,006 87		0,000 16	0,000 13	–0,000 91	–0,001 41	0,007 44	–0,001 41	–0,001 39
MgO	–0,000 15	0,000 93	–0,000 23	–0,000 19	–0,000 18		–0,000 10	–0,000 17	–0,000 15	–0,000 21	–0,000 15	–0,000 15
Na_2O	–0,000 30	0,000 70	–0,000 55	–0,000 48	–0,000 44	0,001 51		–0,000 42	–0,000 32	–0,000 52	–0,000 33	–0,000 29
K_2O	–0,001 50	–0,000 59	0,007 89	0,006 61	0,005 88	0,000 07	0,000 03		–0,001 49	0,007 26	–0,001 49	–0,001 48
P_2O_5	–0,001 47	–0,000 56	0,000 69	0,000 57	0,000 50	0,000 15	0,000 15	0,000 45		0,000 63	–0,001 43	–0,001 43
Cr_2O_3	–0,000 65	0,000 29	0,012 18	–0,000 86	–0,000 85	0,001 07	0,001 02	–0,000 83	–0,000 70		–0,000 71	–0,000 63
ZrO_2	–0,000 91		0,005 23	0,005 24	0,004 87	0,000 61	0,000 52	0,004 66	–0,000 83	0,004 45		–0,000 93
HfO_2	0,002 91	0,000 06	0,008 69	0,007 26	0,006 76	0,000 56	0,000 40	0,006 52	0,002 98	0,007 55	0,002 97	

Примечание — Условия проведения анализа: Cr — трубка с боковым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_4O_7$ =1:10, базовый компонент Al_2O_3; второй базовый компонент ZrO_2.

Случай 3

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты											
	SiO_2 (Si Kα)	Al_2O_3 (Al Kα)	Fe_2O_3 (Fe Kα)	TiO_2 (Ti Kα)	CaO (Ca Kα)	MgO (Mg Kα)	Na_2O (Na Kα)	K_2O (K Kα)	P_2O_5 (P Kα)	Cr_2O_3 (Cr Kα)	ZrO_2 (Zr Lα)	HfO_2 (Hf Mα)
SiO_2		–0,000 74	0,000 40	0,000 34	0,000 30	0,000 10	0,000 10	0,000 28	0,000 16	0,000 38	0,000 17	–0,001 32
Fe_2O_3	–0,000 29	0,000 38		–0,001 03	–0,000 86	0,001 32	0,001 28	–0,000 77	–0,000 32	–0,001 15	–0,000 33	–0,000 28
TiO_2	–0,000 99	–0,000 33	0,007 85		–0,001 33	0,000 60	0,000 62	–0,001 35	–0,001 05	0,007 21	–0,001 06	–0,000 96
CaO	–0,001 16	–0,000 49	0,007 96	0,006 84		0,000 43	0,000 46	–0,001 12	–0,001 21	0,007 44	–0,001 22	–0,001 13
MgO	–0,000 15	0,000 64	–0,000 23	–0,000 19	–0,000 18		–0,000 11	–0,000 17	–0,000 15	–0,000 21	–0,000 15	–0,000 15
Na_2O	–0,000 30	0,000 42	–0,000 55	–0,000 48	–0,000 44	0,001 39		–0,000 41	–0,000 33	–0,000 52	–0,000 33	–0,000 30
K_2O	–0,001 31	–0,000 63	0,007 86	0,006 58	0,005 80	0,000 28	0,000 31		–0,001 35	0,007 27	–0,001 36	–0,001 28
P_2O_5	–0,001 30	–0,000 70	0,000 69	0,000 57	0,000 49	0,000 16	0,000 16	0,000 44		0,000 63	–0,001 18	–0,001 28
Cr_2O_3	–0,000 67	–0,000 01	0,012 13	–0,001 20	–0,001 24	0,000 95	0,000 95	–0,001 19	–0,000 72		–0,000 73	–0,000 65
ZrO_2	–0,000 49		0,005 14	0,004 92	0,004 65	0,000 70	0,000 56	0,004 48	–0,000 16	0,005 12		–0,000 55
HfO_2	0,003 12	0,000 15	0,006 47	0,005 78	0,005 63	0,000 77	0,000 51	0,005 53	0,003 28	0,005 97	0,003 29	

Примечание — Условия проведения анализа: Rh — трубка с торцевым окном; 40 kV; с одновременной регистрацией; образец: $Li_2B_4O_7$ = 1:10; базовый компонент Al_2O_3; второй базовый компонент ZrO_2.

Таблица Н.12 — Пример теоретических коэффициентов для учета матричных влияний в изделиях из алюмомагниевой руды

Случай 1

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты								
	SiO_2 (Si Kα)	Al_2O_3 (Al Kα)	Fe_2O_3 (Fe Kα)	TiO_2 (Ti Kα)	CaO (Ca Kα)	MgO (Mg Kα)	Na_2O (Na Kα)	K_2O (K Kα)	P_2O_5 (P Kα)
SiO_2		–0,001 29	0,000 64	0,000 55	0,000 49	0,000 10	0,000 21	0,000 46	0,000 32
Al_2O_3	0,000 15		0,000 23	0,000 20	0,000 18		0,000 11	0,000 17	0,000 15
Fe_2O_3	–0,000 16	–0,000 27		–0,001 12	–0,000 90	0,001 29	0,001 39	–0,000 81	–0,000 19
TiO_2	–0,000 86	–0,000 93	0,008 27		–0,001 20	0,000 58	0,000 72	–0,001 24	–0,000 92
CaO	–0,001 03	–0,001 08	0,008 39	0,007 18		0,000 41	0,000 56	–0,000 98	–0,001 09
Na_2O	–0,000 16	–0,000 21	–0,000 33	–0,000 29	–0,000 26	0,001 38		–0,000 25	–0,000 18
K_2O	–0,001 18	–0,001 20	0,008 28	0,006 91	0,006 09	0,000 26	0,000 41		–0,001 23
P_2O_5	–0,001 14	–0,001 24	0,000 94	0,000 77	0,000 68	0,000 16	0,000 27	0,000 62	

Примечание — Условия проведения анализа: Rh — трубка с торцевым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_4O_7$ =1:10; базовый компонент MgO; второй базовый компонент Al_2O_3.

Случай 2

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты								
	SiO_2 (Si Kα)	Al_2O_3 (Al Kα)	Fe_2O_3 (Fe Kα)	TiO_2 (Ti Kα)	CaO (Ca Kα)	MgO (Mg Kα)	Na_2O (Na Kα)	K_2O (K Kα)	P_2O_5 (P Kα)
SiO_2		–0,001 44	0,000 64	0,000 55	0,000 49	0,000 10	0,000 20	0,000 46	0,000 31
Al_2O_3	0,000 15		0,000 23	0,000 20	0,000 18		0,000 11	0,000 17	0,000 15
Fe_2O_3	–0,000 15	–0,000 27		–0,000 19	–0,000 20	0,001 41	0,001 46	–0,000 21	–0,000 17
TiO_2	–0,001 29	–0,001 36	0,008 28		–0,000 61	0,000 19	0,000 27	–0,000 85	–0,001 29
CaO	–0,001 37	–0,001 44	0,008 40	0,007 20		0,000 10	0,000 17	–0,000 77	–0,001 36
Na_2O	–0,000 15	–0,000 22	–0,000 33	–0,000 29	–0,000 27	0,001 50		–0,000 25	–0,000 17
K_2O	–0,001 45	–0,001 50	0,008 29	0,006 93	0,006 16	0,000 02	0,000 09		–0,001 42
P_2O_5	–0,001 35	–0,001 39	0,000 94	0,000 78	0,000 68	0,000 15	0,000 26	0,000 63	

Примечание — Условия проведения анализа: Cr — трубка с боковым окном; 50 kV; сканирующего типа; образец: $Li_2B_4O_7$ =1:10, базовый компонент MgO; второй базовый компонент Al_2O_3.

Случай 3

Компоненты, испытывающие влияния	Влияющие компоненты								
	SiO_2 (Si Kα)	Al_2O_3 (Al Kα)	Fe_2O_3 (Fe Kα)	TiO_2 (Ti Kα)	CaO (Ca Kα)	MgO (Mg Kα)	Na_2O (Na Kα)	K_2O (K Kα)	P_2O_5 (P Kα)
SiO_2		–0,001 33	0,000 64	0,000 54	0,000 49	0,000 10	0,000 21	0,000 45	0,000 31
Al_2O_3	0,000 15		0,000 23	0,000 19	0,000 18		0,000 11	0,000 17	0,000 15
Fe_2O_3	–0,000 15	–0,000 26		0,001 09	–0,000 82	0,001 23	0,001 42	–0,000 71	–0,000 18
TiO_2	–0,000 85	–0,000 92	0,008 23		–0,001 28	0,000 61	0,000 75	–0,001 28	–0,000 92
CaO	–0,001 03	–0,001 07	0,008 36	0,007 14		0,000 44	0,000 58	–0,001 12	–0,001 09
Na_2O	–0,000 15	–0,000 20	–0,000 33	0,000 29	–0,000 26	0,001 41		–0,000 25	–0,000 18
K_2O	–0,001 18	–0,001 20	0,008 25	0,006 87	0,006 04	0,000 29	0,000 43		–0,001 23
P_2O_5	–0,001 20	–0,001 28	0,000 93	0,000 77	0,000 67	0,000 16	0,000 27	0,000 62	

Примечание — Условия проведения анализа: Rh — трубка с торцевым окном; 40 kV; с одновременной регистрацией; образец: $Li_2B_4O_7$ = 1:10; базовый компонент MgO; второй базовый компонент Al_2O_3.

Приложение I
(справочное)

Стандартные отклонения, полученные для сертифицированных стандартных образцов (CRM)

Таблица I.1 — Стандартные отклонения повторяемости, полученные для ECRM 776-1 (алюмосиликат)

При расчетах результатов на десяти образцах инструментальную погрешность не учитывали									
Плавень	**Лаборатория**	**SiO_2**	**TiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**K_2O**	**Na_2O**
	значения по сертификату	62,76	1,62	29,28	1,43	0,31	0,48	2,92	0,49
(a)	A	0,067	0,006	0,022	0,007	0,008	0,009	0,013	0,023
(b)	B	0,31	0,005	0,10	0,011	0,002	0,039	0,006	—
(c)	C	0,028	0,004	0,051	0,008	0,001	0,005	0,036	—
(c)	D	0,18	0,036	0,29	0,024	0,011	0,022	0,032	0,033
(d)	E	0,083	0,003	0,062	0,024	0,016	0,011	0,033	0,011
(d)	F	0,082	0,007	0,070	0,005	0,001	0,006	0,013	0,01
(d)	G[a]	0,24	0,008	0,19	0,015	0,007	0,013	0,011	—
(d)	H	0,11	0,005	0,053	0,006	0,007	0,013	0,007	0,02
(e)	J	0,19	0,007	0,16	0,03	0,009	0,06	0,03	0,02
(e)	K	0,12	0,015	0,086	0,076	0,007	0,024	—	—
(f)	L	0,206	0,013	0,098	0,011	0,009	0,046	0,04	—
(h)	A	0,14	0,005	0,08	0,003	0,002	0,019	0,007	—
(e)	J	0,17	0,007	0,16	0,03	0,009	0,06	0,03	0,05
	Предел f_T	0,24	0,013	0,14	0,012	0,006	0,013	0,019	0,023
[a] Автоматическое плавление									

Таблица I.2 — Стандартные отклонения повторяемости, полученные для BCS 394 (боксит)

Лаборатория	**SiO_2**	**TiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**K_2O**	**Na_2O**	**ZrO_2**	**P_2O_5**
значения по сертификату	4,98	3,11	88,8	1,90	0,08	0,12	0,02	0,02	—	—
(d)E	0,008	0,007	0,19	0,013	0,002	0,004	0,001	0,008	0,002	0,00
(d)F	0,009	0,012	0,13	0,007	0,003	0,006	0,003	0,005	0,008	0,00
(d)G	0,160	0,015	0,19	0,007	0,003	0,009	0,007	0,007	0,001	0,00
(d)H	0,020	0,007	0,23	0,007	0,001	0,003	0,002	0,010		
(d)K	0,060	0,014	0,18	0,057	0,005	0,004				
Предел f_T	0,042	0,020	0,28	0,014	0,005	0,012	0,005	0,021	0,005	0,005

Таблица I.3 — Стандартные отклонения повторяемости, полученные для BCS 389 (магнезит)

Лаборатория	**SiO_2**	**TiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**Cr_2O_3**	**Mn_3O_4**
значения по сертификату	0,89	0,015	0,23	0,29	1,66	—	0,28	0,01
(d)E	0,01	0,003	0,01	0,003	0,013	0,27	0,005	0,01
(d)F	0,01	0,003	0,01	0,003	0,013	0,27	0,006	0,01
(d)H	0,02	0,015	0,01	0,010	0,016	0,26	0,016	0,003
(d)K	0,03		0,03	0,020	0,007	0,20		
Предел f_T	0,022	0,005	0,015	0,006	0,013	0,29	0,006	0,005

Таблица I.4 — Стандартные отклонения повторяемости, полученные для BCS 369 (оксид магния — оксид хрома)

Лаборатория	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Cr_2O_3	Mn_3O_4
значения по сертификату	2,59	0,14	14,7	10,3	1,17	53,55	17,2	0,12
(d)K	0,03	0,004	0,015	0,08	0,014	0,17	0,08	0,004
(d)F	0,02	0,01	0,05	0,05	0,01	0,26	0,05	0,005
(d)H	0,05	0,02	0,09	0,05	0,03	0,17	0,09	0,002
(d)J	0,03	0,02	0,03	0,03	0,01	0,11	0,03	0,004
Предел f_T	0,030	0,005	0,081	0,053	0,010	0,21	0,082	0,005

Таблица I.5 — Стандартные отклонения повторяемости, полученные для BCS 388 (циркон)

Лаборатория	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	ZrO_2	P_2O_5	HfO_2	MgO
значения по сертификату	32,7	0,232	0,291	0,049	(0,04)	64,90	0,12	1,30	—
(d)E	0,065	0,002	0,016	0,004	0,002	0,172	0,002	0,011	0,004
(d)H	0,205	0,007	0,005	0,004	0,001	0,170	0,003	0,019	0,002
(d)J	0,060	0	0,010	0	0	0,080	0	0,006	—
(e)K	0,092	0,009	0,023	0,01	—	0,122	—	—	0,010
Предел f_T	0,155	0,006	0,015	0,005	0,005	0,234	0,005	0,011	0,011

Таблица I.6 — Стандартные отклонения повторяемости, полученные для доломита BCS 368 (замена ECRM 782-1 высокой степени чистоты)

Лаборатория	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Mn_3O_4	K_2O	Na_2O	SrO
значения по сертификату	0,92	<0,01	0,17	0,22	30,67	20,95	0,04	<0,01	<0,01	—
(d)E	0,008	0,001	0,011	0,004	0,107	0,099	0,001	0,017	0,018	0,00
(d)H	0,011	0,001	0,012	0,006	0,269	0,120	0,001	—	—	—
(d)M	0,007	0,000	0,005	0,008	0,109	0,103	0,002	0,002	0,000	—
Предел f_T	0,022	0,005	0,015	0,006	0,135	0,104	0,005	0,005	0,021	0,005

Таблица I.7 — Стандартные отклонения повторяемости, полученные для BCS 393 (известняк)

Лаборатория	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Mn_3O_4	K_2O	Na_2O	SrO
значения по сертификату, (d)E	0,70 0,004	0,009 0,001	0,122 0,003	0,045 0,005	55,4 0,284	0,150 0,005	0,010 0,001	0,018 0,002	<0,02 0,007	0,02 0,00
Предел f_T	0,021	0,005	0,015	0,005	0,21	0,012	0,005	0,005	0,021	0,005

Таблица I.8 — Стандартные отклонения повторяемости, полученные для BCS 308 (хромовая руда)

Лаборатория	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Cr_2O_3	Mn_3O_4
значения по сертификату (i)H	4,25 0,037	— 0,030	19,4 1,183	15,3 0,062	0,34 0,008	16,5 0,111	41,2 0,142	0,014 0,003
Предел f_T	0,038	—	0,10	0,074	0,006	0,08	0,17	0,021

Таблица I.9 — Стандартные отклонения повторяемости, полученные для шпинели по G.2.8

Лаборатория	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	ZrO_2
(c) M (70-30)[a]	0,007	0,011	0,100	0,010	0,011	0,095	0,006	0,004
(c) E (70-30)[a] (c)	0,012	0,007	0,232	0,007	0,002	0,078	0,002	0,001
M (30-70)[b]	0,011	0,020	0,059	0,012	0,013	0,068	0,010	0,007
[a] 70-30 = 70 % BCS 389. [b] 30-70 = 70 % BCS 394.								

Таблица I.10 — Стандартные отклонения повторяемости, полученные для кварца по G.2.4

Лаборатория	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
значения по сертификату	99,43	0,02	0,145	0,020	0,005	0,012	0,037	0,000
(d)E	0,109 9	0,001	0,003	0,003	0,001	0,010	0,001	0,007
Предел f_T	0,30	0,005	0,015	0,005	0,005	0,011	0,005	0,021

Таблица I.11 — Стандартные отклонения повторяемости, полученные для ECRM 776-1, при измерениях массовой доли оксидов, содержащихся в образце, десять раз в течение одного дня

Прибор	Лаборатория	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
	значения по сертификату	62,76	1,617	29,28	1,429	0,31	0,470	2,92	0,49
TXRF	E	0,030	0,004	0,029	0,001	0,001	0,007	0,004	0,013
PW1480	G	0,09	0,006	0,09	0,005	0,005	0,008	0,009	—
	J	0,17	0,005	0,15	0,009	0,007	0,04	0,02	0,03
	C	0,061	0,004	0,018	0,003	0,003	0,004	0,030	—
	J	0,35	0,005	0,14	0,009	0,07	0,04	0,02	0,06
PW1606	A	0,08	0,006	0,03	0,003	0,003	0,013	0,007	—
PW1600	K	0,124	0,015	0,086	0,012	0,007	0,042	—	—

Таблица I.12 — Стандартное отклонение для ECRM 776-1 повторно измеренное более чем через десять месяцев (с учетом дрейфа прибора, измеряемого каждый месяц)

Прибор	Лаборатория	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Telsec	E	0,119	0,005 3	0,069 8	0,006 6	0,006 0	0,0167	0,005 4	0,037
TXRF	H	0,158	0,008 4	0,142	0,005 3	0,007 8	0,0217	0,011 5	0,051 7
	C	0,151	0,005	0,052	0,010	0,002	0,041	0,005	—
PW1480	G	0,13	0,025	0,13	0,024	0,006	0,015	0.017	0,034

Таблица I.13 — Стандартные отклонения воспроизводимости и повторяемости, полученные для NIST 76a (алюмосиликат)

	Плавень	Лаборатория	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	ZrO_2
		значения по сертификату	54,9	38,7	1,60	2,03		0,22	0,52	0,07	1,33	0,120		
Результат полученный при проведении межлабораторных испытаний	(c)	JA	54,94	38,44	1,593	2,019	—	0,211	—	0,081	1,398	0,118	0,050	0,089
			55,10	38,53	1,593	2,016	—	0,211	—	0,065	1,408	0,117	0,051	0,082
	(c)	JC	54,52	38,58	1,637	2,015	0,000	0,232	0,506	0,062	1,331	0,117	0,051	0,074
			54,26	38,51	1,626	2,025	0,002	0,213	0,510	0,063	1,337	0,112	0,047	0,068
	(c)	JH	54,79	38,54	1,590	1,980	0,002	0,212	0,516	0,068	1,342	0,112	0,054	0,083
			54,77	38,56	1,592	1,988	0,001	0,212	0,519	0,064	1,339	0,116	0,053	0,083
	(c)	JI	54,99	38,75	1,587	2,011	0,004	0,195	0,526	0,080	1,342	—	0,046	0,102
			54,98	38,68	1,569	2,035	0,004	0,210	0,524	0,085	1,338	0,120	0,035	0,094
	(c)	JJ	55,02	38,70	1,614	2,014	0,002	0,213	0,520	0,094	1,347	0,114	0,050	0,078
			54,94	38,65	1,602	2,003	0,002	0,212	0,516	0,092	1,349	0,119	0,050	0,078
	(c)	JK	54,98	38,71	1,594	2,009	0,002	0,212	0,527	0,066	1,343	0,117	0,050	0,076
			54,90	38,65	1,595	2,005	0,002	0,214	0,518	0,064	1,340		0,049	0,076
Статистические данные	среднее		54,848	38,608	1,599 3	2,01 0	0,002 2	0,212 0	0,518 2	0,073 5	1,351 2	0,1162	0,048 8	0,082 0
	s_R		0,240	0,093	0,018 4	0,014 2	0,001 2	0,006 4	0,006 5	0,011 9	0,025 8	0,001 8	0,004 4	0,009 4
	s_r		0,094	0,045	0,007 0	0,008 6	0,000 7	0,007 0	0,003 6	0,005 0	0,003 8	0,002 9	0,003 4	0,003 5
	Предел f_T для s_r		0,223	0,172	0,012	0,014	0,005	0,006	0,014	0,021	0,011	0,005	0,005	0,005

Примечание — s_R и s_r стандартные отклонения воспроизводимости и повторяемости соответственно.

Таблица I.14 — Стандартные отклонения воспроизводимости и повторяемости, полученные для BCS 388 (циркон)

	Плавень	Лаборатория	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	ZrO_2	HfO_2
		значения по сертификату	32,7	0,291	0,049	0,232	(0,04)	(<0,05)	(<0,02)	(<0,03)	0,12		64,9	1,30
											0,109	0,005		1,344
Результат полученный при проведении межлабораторных испытаний	(c)	JA	32,65	0,302	0,053	0,341	0,029	0,010	0,005	0,005			64,58	
			32,63	0,295	0,057	0,240	0,031	0,027	0,002	0,004	0,111	0,009	64,59	1,340
	(c)	JB	32,22	0,309	0,057	0,217	0,034	0,060	0,000	0,004	0,107	0,008	—	1,340
			32,56	0,309	0,058	0,222	0,039	0,084	0,000	0,007	0,112	0,010	—	1,340
	(c)	JC	32,85	0,311	0,044	0,243	0,033	0,018	0,005	0,000	0,115	0,001	64,50	1,330
			32,83	0,311	0,044	0,243	0,026	0,018	0,005	0,000	0,115	0,001	64,41	1,296
	(c)	JD	32,77	0,300	0,053	0,232	0,026	0,020	0,005	0,005	0,121	0,007	64,93	1,338
			32,74	0,296	0,052	0,230	0,026	0,013	0,007	0,007	0,118	0,008	64,88	1,335
	(c)	JE	32,74	0,302	0,053	0,236	0,041	0,021	0,013	0,007	0,115	0,006	64,73	1,344
			32,6	0,306	0,052	0,243	0,040	0,019	0,009	0,010	0,110	0,006	64,81	1,341
	(c)	JG	32,7	0,309	0,060	0,232	0,020	0,007	0,005	0,004	0,105	0,009	64,90	1,342
			32,80	0,319	0,057	0,234	0,018	0,004	0,005	0,005	0,108	0,006	64,95	1,343
	(c)	JH	32,87	0,289	0,056	0,216	0,037	0,030	0,008	0,005	0,117	0,010	64,61	1,340
			33,01	0,293	0,050	0,216	0,023	0,029	0,007	0,005	0,121	0,008	64,67	1,347
	(c)	JI	32,77	0,305	0,052	0,235	0,028	0,012	0,004	0,005	0,116	0,004	64,81	1,378
			32,80	0,307	0,052	0,230	0,028	0,017	0,006	0,006	0,117	0,005	64,82	1,378
	(c)	JJ	32,70	0,317	0,057	0,230	0,049	0,021	0,008	0,008	0,132	0,007	64,57	1,332
			32,75	0,308	0,054	0,234	0,046	0,016	0,018	0,009	0,127	0,006	64,67	1,334
	(c)	JK	32,88	0,299	0,058	0,232	0,029	0,014	0,012	0,007	0,116	0,006	64,84	1,338
			32,88	0,311	0,058	0,229	0,030	0,016	0,007	0,005	0,118	0,006	64,89	1,341
	(c)	JR	32,72	0,306	0,051	0,238	0,042	0,018	0,006	0,005	0,111	0,007	64,78	1,329
			32,78	0,313	0,053	0,235	0,043	0,018	0,008	0,000	0,111	0,008	64,63	1,331
Статистические данные	среднее		32,743	0,305 3	0,053 6	0,232 1	0,022 3	0,022 3	0,006 7	0,005 0	0,1151	0,006 5	64,737	1,340 0
	s_R		0,144	0,007 0	0,004 0	0,008 3	0,008 2	0,017 4	0,003 1	0,001 9	0,006 3	0,002 2	0,154	0,015 4
	s_r		0,084	0,004 6	0,001 9	0,002 5	0,003 6	0,006 7	0,003 8	0,002 5	0,002 3	0,001 3	0,054	0,007 6
	Предел f_T для s_r		0,155	0,015	0,005	0,006	0,005	0,011	0,021	0,005	0,005	0,005	0,234	0,011

Примечание — s_R и s_r стандартные отклонения воспроизводимости и повторяемости соответственно.

Таблица I.15 — Стандартные отклонения воспроизводимости и повторяемости, полученные для TARJ внутренних референтных материалов CR1 (хромовая руда)

	Плавень	Лаборатория	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Cr_2O_3
Результат анализа мокрой химией (среднее)			1,955	28,37	17,01	0,285	0,146	0,220	16,82	35,17
Результат полученный при проведении межлабораторных испытаний	(j)	JA	1,944	28,48	17,10	0,274	0,123	0,207	17,34	35,76
			1,984	28,28	16,98	0,269	0,120	0,214	17,30	35,78
	(j)	JB	1,927	28,36	16,88	0,280	0,160	0,222	17,01	35,12
			1,936	28,42	16,97	0,270	0,152	0,210	16,96	35,10
	(j)	JE	1,956	28,39	17,02	0,291	0,144	0,213	16,78	35,11
			1,958	28,27	17,05	0,294	0,147	0,211	16,78	35,08
	(j)	JG	1,953	28,26	17,21	0,287	0,140	0,206	16,76	35,97
			2,000	28,20	17,27	0,282	0,128	0,205	17,01	35,96
	(j)	JH	1,920	27,89	16,73	0,290	0,146	0,217	16,77	35,02
			1,936	28,13	16,78	0,287	0,151	0,217	16,68	35,15
	(j)	JJ	1,976	28,23	17,06	0,284	0,150	0,222	16,97	35,20
			1,975	28,24	17,04	0,284	0,148	0,221	16,91	35,15
	(j)	JK	1,951	28,27	17,04	0,269	0,157	0,209	16,84	34,90
			1,931	28,08	17,03	0,285	0,154	0,210	16,77	34,88
	(j)	JR	1,936	28,29	17,06	0,282	0,143	0,223	16,92	35,14
			1,934	28,33	17,07	0,286	0,147	0,219	16,95	35,15
	среднее		1,951 1	28,259	17,019	0,282 0	0,144 5	0,214 3	16,920	35,279
	s_R		0,019 6	0,125	0,136	0,006 8	0,011 4	0,005 7	0,185	0,375
	s_r		0,016 9	0,099	0,043	0,005 2	0,004 2	0,003 7	0,073	0,037
	Предел f_T для s_r		0,027	0,136	0,082	0,006	0,005	0,006	0,087	0,150

Примечание — s_R и s_r стандартные отклонения воспроизводимости и повторяемости соответственно.

Приложение ДА
(справочное)

Термины, определения и обозначения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ Р 52361, ГОСТ 8.315, ГОСТ Р ИСО 5725-1, а также следующие термины с соответствующими определениями:

ДА.1 стандартный образец состава вещества (материала): *Средство измерений в виде определенного количества вещества (материала), предназначенного для воспроизведения и хранения размеров величин, характеризующих состав этого вещества (материала), значения которых установлены в результате метрологической аттестации, используемое для передачи размера единицы при поверке, калибровке, градуировке средств измерений, аттестации методик выполнения измерений и утвержденное в качестве стандартного образца в установленном порядке.*

Примечание — Используемое условное обозначение — СО «Институт стандартных образцов»

ДА.2

аналитический сигнал, *analytical signal (response): Сигнал, содержащий количественную информацию о величине, функционально связанной с содержанием аналита и регистрируемой в ходе анализа материала.*

[ГОСТ Р 52361—2005]

Примечание — Используемое условное обозначение — I'.

ДА.3

условия повторяемости *(сходимости) (repeatabilitiy conditions): Условия, при которых независимые результаты измерений (или испытаний) получаются одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени (ИСО 3534-1 [1]).*

[ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002, статья 3.14]

ДА.4

предел повторяемости *(сходимости) (repeatabilitiy limit): Значение, которое с доверительной вероятностью 95 % не превышается абсолютной величиной разности между результатами двух измерений (или испытаний), полученными в условиях повторяемости (сходимости).*

Примечание 14 — Используемое условное обозначение — r (ИСО 3534-1 [1])

[ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002, статья 3.16]

ДА.5 прецизионность: *Степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.*

ДА.6 внутрилабораторная (промежуточная) прецизионность: *Прецизионность в условиях, при которых результаты измерений получают при вариации одного или нескольких факторов, формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории.*

Примечание — Используемое условное обозначение — $R_л$.

ДА.7 предел внутрилабораторной прецизионности: *Допускаемое для принятой вероятности 0,95 расхождение между двумя результатами измерений, полученными в условиях внутри лабораторной прецизионности.*

ДА.8 граница интервала погрешности: *Граница интервала, в котором погрешность измерений находится с доверительной вероятностью 95 %.*

Примечание — Используемое условное обозначение — Δ.

ДА.9 расширенная неопределенность: *Величина, определяемая интервалом вокруг математического ожидания результатов измерений, охватывающим большую долю распределения значений, которые обоснованно могут быть приписаны измеряемой величине.*

Примечание — Используемое условное обозначение U.

Приложение ДБ
(обязательное)

Подготовка к проведению рентгенофлуоресцентного анализа прессованных образцов

ДБ.1 Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства.

Многоканальные и сканирующие рентгеновские спектрометры индивидуальной градуировки.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Эпоксидная смола по ГОСТ 10587.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Спирт поливиниловый по ГОСТ 10779.

Силикагель по ГОСТ 3956.

Хлористый кальций по ГОСТ 450.

Воск HWC по техническому документу.

Стандартные образцы состава огнеупоров, утвержденные в установленном порядке.

Весы по ГОСТ Р 53228, класс точности высокий (II).

Гидравлический пресс с усилием до 50 т.

Пресс-форма для прессования образцов.

Оборудование для перемешивания (гомогенизации) образцов.

Допускается применение другой аппаратуры, оборудования и материалов, обеспечивающих точность анализа, предусмотренную настоящим стандартом.

ДБ.2 Отбор проб и подготовка пробы к прессованию

Отбор проб производят по нормативно-техническому документу на конкретную продукцию.

Подготовку пробы для последующего прессования образцов в форме таблеток проводят по ГОСТ 2642.0. Допускается подготовка пробы другими способами. При выборе способа подготовки проб необходимо изучить зависимость флуоресценции элементов пробы от времени измельчения материала пробы для снижения эффекта микроабсорбционной неоднородности, выбрать оптимальные условия измельчения (тип измельчителя, массу измельчаемого материала, время измельчения, материал истирающих поверхностей и т. д.), оценить необходимость применения диспергирующих веществ для устранения эффекта обволакивания.

ДБ.3 Прессование образца

Образцы прессуют одним из трех методов:

а) метод прессования без перемешивания со связкой.

На дно пресс-формы насыпают пробу с размером зерен не более 0,063 мм тонким ровным слоем (примерно 1 мм). Сверху насыпают связку в виде борной кислоты по ГОСТ 9656 или заменителя, например, типа BOREOX для рентгенофлуоресцентного анализа слоем от 3 до 5 мм.

Пресс-форму устанавливают в пресс и прессуют под нагрузкой с определенным усилием и выдержкой, подобранными экспериментально и неизменными для всех проб данного материала. Затем пресс-форму переворачивают и выпрессовывают образец в форме таблетки. Поверхность таблетки должна быть однородной, ровной и гладкой;

б) метод прессования с перемешиванием со связкой.

Навеску пробы массой 4 г с размером зерен не более 0,063 мм помещают в контейнер для перемешивания и добавляют 0,9 г связки в виде воска HWC, например, типа CEREOX (Licowax C) для рентгенофлуоресцентного анализа. Точную массу пробы и воска устанавливают каждый раз для учета в программном обеспечении спектрометра.

В тот же контейнер помещают два полимерных шарика диаметром от 7 до 10 мм. С помощью миксера перемешивают пробу до получения гомогенной смеси в течение 3 мин. Затем удаляют оба полимерных шарика из контейнера. Осторожно высыпают гомогенизированную пробу в пресс-форму. Пресс-форму устанавливают в пресс и прессуют под нагрузкой с определенным усилием и выдержкой, подобранными экспериментально и неизменными для всех проб данного материала. Затем пресс-форму переворачивают и выпрессовывают образец в форме таблетки. Поверхность таблетки должна быть однородной, ровной и гладкой.

в) прессование с эпоксидной смолой

Навеску пробы массой 4 г смешивают в корундовой ступке с 2—3 каплями эпоксидной смолы по ГОСТ 10587, смешанной с отвердителем и с 5—10 каплями этилового спирта по ГОСТ 18300. Материал тщательно перемешивают в ступке пестиком от 20 до 30 мин до образования сухой однородной массы, а затем прессуют.

Примечание — Допускается применять другие значения массы пробы, воска и смолы, если это обоснованно методически и погрешность анализа удовлетворяет нормативам точности, установленным настоящим стандартом.

Допускается применять другие способы прессования образца.

ДБ.4 Хранение образцов

Образцы хранят в полиэтиленовом самозапечатывающемся пакете или в пакете из гладкой бумаги (кальки) в условиях, исключающих гидратацию и загрязнение.

При постоянном контроле атмосферы в лаборатории пакеты хранят в эксикаторе, в противном случае — в сушильном шкафу, поддерживающим температуру (25—30) °С, или в эксикаторе с осушителем, например, с прокаленным силикагелем по ГОСТ 3956 или хлористым кальцием по ГОСТ 450.

ДБ.5 Подготовка к выполнению измерений

Подготовку рентгенофлуоресцентной установки к выполнению измерений проводят в соответствии с инструкцией по обслуживанию и эксплуатации установки.

Калибровку рентгенофлуоресцентной установки осуществляют экспериментально с помощью стандартных образцов, аттестованных в установленном порядке. По возможности, минералогический состав стандартных образцов должен соответствовать анализируемым пробам.

Примечание — Допускается применение однородных проб, проанализированных с применением аттестованных методик химического анализа, обеспечивающих требуемую точность определения.

Процедура калибровки определена программным обеспечением спектрометра. При этом точность результатов анализа должна соответствовать требованиям настоящего стандарта.

Допускается введение поправок в результаты измерений массовой доли компонентов, учитывающих влияние химического состава, структуры и других физико-химических характеристик анализируемых проб.

ДБ.6 Контроль стабильности калибровочных кривых

Стабильность калибровочных кривых для верхнего и нижнего пределов диапазона измерений контролируют не реже одного раза в смену с помощью стандартных образцов или контрольных проб. Допускается контролировать верхний (нижний) предел или середину диапазона измерений.

Для стандартных образцов (пробы) выполняют два измерения аналитического сигнала в условиях повторяемости. Значения аналитического сигнала I' выражают в единицах массовой доли или шкалы регистрирующего прибора рентгеновского флуоресцентного спектрометра. Приемлемость полученных результатов измерений проверяют в соответствии с 15.2.

Если результаты измерений признаны приемлемыми, среднее арифметическое значение $\bar{I}'$ и разность вычисляют по формулам

$$\bar{I} = \frac{I_1 + I_2}{2}, \qquad \text{(ДБ.1)}$$

$$\Delta\bar{I}' = \left| I_0' - \bar{I}' \right|, \qquad \text{(ДБ.2)}$$

где I_0' — значение аналитического сигнала для стандартного образца (пробы), полученное при построении калибровочной кривой.

Измерения повторяют, если $\Delta I'$ превышает допускаемое значение $\delta_{ст}$ (норматив контроля стабильности калибровочных кривых), приведенное в таблице 1.

Восстановление калибровочной кривой осуществляют, если при повторных измерениях $\Delta I'$ превышает допускаемое значение.

ДБ.7 Выполнение измерений и контроль качества результатов проводят в соответствии с разделом 15.

Библиография

[1] *ISO 3534-2 Statistics — Vocabulary and symbols — Part 2: Applied statistics*
[2] *ISO 21068-1 Chemical analysis of silicon-carbide-containing raw materials and refractory products — Part 1: General information and sample preparation*
[3] *ISO 21068-2 Chemical analysis of silicon-carbide-containing raw materials and refractory products — Part 2: Determination of loss on ignition, total carbon, free carbon and silicon carbide, total and free silica and total and free silicon*
[4] *ISO 21068-3 Chemical analysis of silicon-carbide-containing raw materials and refractory products — Part 3: Determination of nitrogen, oxygen and metallic and oxidic constituents*
[5] *MELLOR, J.W. Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry* (London, John Wiley & Sons, 1972)
[6] *CRC Handbook of Chemistry & Physics* (Boca Raton, Florida, 33431, CRC Press Ltd, 1998)
[7] GLASSNER, A. *The Thermochemical Properties of Oxides, Fluorides and Chlorides at 2 500 °C: Atomic Energy Commission Report* (Argonne National Laboratory, 1957)
[8] BENNETT, H. and OLIVER, G.J., *XRF Analysis of Ceramics, Minerals & Allied Materials* (Chichester, John Wiley,1992)
[9] AS 2503.6-2007 *Refractories and refractory materials — Chemical analysis — Part 6: Refractories, refractory mortars and silicate materials — Determination of major and minor elements — Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry using lithium borate fusion*
[10] ОСПОРБ-99/2010 Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности

УДК 669.762:006.354 ОКС 81.080 ОКП 15 2200

Ключевые слова: огнеупоры, методика измерений, рентгенофлуоресцентный анализ, метод плавления, метод прессования, градуировочная характеристика, нормы точности

Редактор *Н. А. Аргунова*
Технический редактор *Е. В. Беспрозванная*
Корректор *С. И. Фирсова*
Компьютерная верстка *В. Н. Романовой*

Сдано в набор 13.08.2014. Подписано в печать 06.10.2014. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,77. Уч.-изд. л. 9,20. Тираж 46 экз. Зак. 1291.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано и отпечатано в Калужской типографии стандартов, 248021 Калуга, ул. Московская, 256.

gost.e-ecolog.ru