

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



Научный совет по аналитическим
методам

Рентгеноспектральные методы
Инструкция № 181-РС

СТРОНЦИЙ И РУБИДИЙ

Москва
1981

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электротрафическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Рентгеноспектральные методы
Инструкция № 18-РС

Согласовано
Зам. начальника
Технического управления
Мин geo СССР
И.И.Малков

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ СТРОНЦИЯ
И РУБИДИЯ В ПОРОДАХ И РУДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1981

В соответствии с приказом Министерства СССР № 496 от 29.Х.76 г.
инструкция № И81-РС рассмотрена и рекомендована Научным со-
ветом по аналитическим методам к применение для анализа ра-
довых проб - II категории.

(Протокол № 34 от 16.Н.79 г.)

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Председатель секции
рентгеноспектральных методов

А.С.Абденки

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Инструкция № 181-РС рассмотрена в
соответствии с приказом Мингэос СССР № 496
от 29.1.76 г. Научным советом по аналитиче-
ским методам (протокол № 34 от 16.11.79) и
утверждена ВИМСом с введением в действие
с 1 января 1981 г.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ СТРОНИЯ И РУБИДИЯ¹⁾

Сущность метода

Рентгеноспектральный количественный флуоресцентный ана-
лиз основан на зависимости интенсивности линии спектра опре-
деляемых элементов от их содержания в пробе. В предлагаемой
методике, разработанной Р.Л.Баринским, И.М.Басовой и И.М.Ку-
ликовой, малые (0,002-2%) содержания стронция и рубидия оп-
ределяются по способу стандарта-фона¹. При этом соблюдается
пропорциональность между интенсивностью аналитической линии
и содержанием определяемого элемента. Однако коэффициент
пропорциональности зависит от общего химического состава ма-
териала пробы.

Для определения содержания элемента (С) измеряют суммар-
ную интенсивность аналитической линии этого элемента и фона
(\mathcal{I}_1) и интенсивность рассеянного (\mathcal{I}_p) излучения пробой первич-
ного излучения (стандарт-фона). Величину С рассчитывают по
формуле:

$$C = K \frac{\mathcal{I}_1 - \mathcal{I}_p}{\mathcal{I}_p} \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности К находят, измеряя интен-
сивность аналитической линии, рассеянного излучения и фона
определенного элемента в стандартном образце:

$$K = C_{\text{стн}} \frac{\mathcal{I}_p^{\text{стн}}}{\mathcal{I}_p^{\text{стн}} - \mathcal{I}_f^{\text{стн}}} \quad (2)$$

Интенсивность фона (\mathcal{I}_f) в формуле 1 непосредственно

¹⁾ Внесено в НСАМ рентгеноспектральной лабораторией ИМРЭ.

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

$$J_{\phi} = \alpha J_p + b \quad , \quad (3)$$

где "a" и "b" - константы, которые зависят только от экспериментальных условий определения.

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

Настоящая методика предназначена для определения стронция и рубидия в больших картинах однотипных образцов: ирода, руд, минералов и концентратов при содержании SrO от 0,008 до 2%, Rb_2O - от 0,002 до 2%. Однако, ввиду отсутствия объектов для исследования, методика проверена только для содержаний SrO от 0,1 до 2% и Rb_2O - от 0,002 до 0,02%. При содержании стронция и рубидия больше 2% следует пользоваться другой методикой (например, методом внутреннего стандарта).

Определение стронция делают железо и ртуть. При определении SrO по K_{α_1} -линиям (втором порядке отражения) частично налаживается K_{β_1} -линия железа (в первом порядке отражения). Величина этого наложения при данных условиях эксперимента составляет 0,017 от максимума интенсивности K_{β_1} -линии железа. Следовательно, при определении стронция в иродах, содержащих значительные количества железа, из исчислением измеренной интенсивности K_{α_1} -линий стронция следует вычесть величину, равную 0,017 от интенсивности K_{β_1} -линии железа, то есть пользоваться для расчета формулой:

$$C = K \frac{J - \lambda \cdot J_{FeK\beta_1} - J_{\phi}}{J_p} \quad , \quad (I a)$$

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

λ - при данных условиях измерения равна 0,017.

При отсутствии в пробе 1% HgS между частичного излучения $^1\text{L}_{\text{g}_2}$ -линий ртути на аналитическую линию стронция заменяет содержание SrO на 0,016% (абс.).

Определение рубидия заменяет уран. За счет частичного излучения $^1\text{L}_{\text{d}_2}$ -линий урана на аналитическую линию (K_{d_1}) рубидия результаты определения совпадают. При отсутствии в пробе 1% U_3O_8 заменяет содержание RB_2O на 0,002% (абс.).

Определение стронция и рубидия меняют в той или иной степени все те элементы, к-рые находятся впереди стронция в расщеплении между двумя волнами аналитических линий стронция и рубидия и двумя волнами стандарта-фона ($\lambda = 0,576 \text{ \AA}$), так как такие элементы селективно подавляют интенсивность рассеянного излучения (стандарт-фона). К ним относятся Mo, Nb, Zr, Y, RB, U, Th при определении стронция и Mo, Nb, Zr, Y, Sz, U, Th, Bi при определении рубидия.

Экспериментально установлено, что 1% никеля или циркония селективно подавляет 5% интенсивности стандарта-фона ($\lambda = 0,576 \text{ \AA}$) и, следовательно, заменяет на 5% результаты определения. При наличии в пробах значимого содержания элемента, селективно подавляющего интенсивность стандарта-фона, содержание стронция и рубидия рассчитывают по формуле:

$$C = K \frac{J - J_f}{J_p + \sum \beta J_m}, \quad (I \text{ b})$$

где J_m — интенсивность одной из линий излучающего элемента;

β — коэффициент пропорциональности, который определяется экспериментально по стандартным образцам, содержания известное количество изучаемых элементов, или же искусственно смеси, содержащие известные количества определяемого и излучающего элементов.

Методика была опробована на анатит-исфелиновых рудах, в которых содержание HgS и U_3O_8 не превосходило 0,01%, а содержание других изучаемых элементов было незначимо. Поэтому при анализе этих руд учитывалось только положение линий излучения (то есть содержание стронция рассчитывалось по формуле I a).

В табл. I даны допустимые расхождения между основным и контрольным определениями стронция и рубидия, расхождения, полученные авторами инструкции, и заслуга точности.

Таблица I

Допустимые расходования $^2(\Delta_{\text{доп}})$, физические расходования ($\Delta_{\text{физ}}$) и коэффициенты $(Z = \Delta_{\text{доп}}/\Delta_{\text{физ}})$

Элемент	Содержание, %	$\Delta_{\text{доп}}$, отн. %	$\Delta_{\text{физ}}$, отн. %	Z
Стронций (SrO)	1,0 - 1,99	28	14	2
	0,5 - 0,99	36	11	3,3
	0,2 - 0,499	44	15	2,9
	0,1 - 0,199	54	10,7	5
Рубидий (Rb ₂ O)	0,01- 0,019	83	27	3,1
	0,005-0,0099	83	28	2,2
	0,002-0,0049	83		

Реактивы и материалы

1. Оксись рубидия х.ч.
2. Оксись стронция х.ч.
3. Ацетон.
4. Диизопропилен.
5. Помостикор (поролон).
6. Фторакс, переноска (пластмасса для фиксации претезов, изготавливается на заводе медицинских пластмасс).

Аппаратура

1. Рентгеновский спектрометр³ РР6-2 производства завода "Буревестник" или установок АР6-4М, АР6-6.
2. Прессформа для изготавления таблеток.
3. Гидравлический пресс типа "Новомик" (максимальное давление 150 кг/см²).
4. Ступка для измельчения проб.

Ход анализа

I. Подготовка пробы

Навеску измельченной до 250-300 мкм пробы порошка 400 мг помещают в ступку, добавляют 7-10 капель раствора ксероза фторакса в диизопропилене (1 часть порошка и 3 части диизопропиена), перемешивают до полного вспомывания пробы и вносят в

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

2. Подготовка прибора

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

Держатель с таблеткой помещают под пучок рентгеновских лучей. Прибор настраивают на максимум аналитической линии определяемого элемента во втором порядке отражения (K_{α_1} - стронций и K_{α_2} - рубидий).

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

3. Измерение интенсивности стандарта-фона

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

Интенсивность рассеянного излучения (стандарт-фона) измеряют на участке рентгеновского спектра с длиной волны 0.576 Å. При такой длине волны отсутствуют линии содержащихся в пробе мешающих элементов, а интенсивность некогерентного рассеянного тормозного спектра возрастает с уменьшением длины волны.

4. Нахождение интенсивности фона

Интенсивность фона находят по формуле $I_{\text{ф}} = a I_p + b$, где "a" и "b" - константы, которые определяют по величине $I_{\text{ф}}$ и I_p от пустых проб с различными матрицами.

Коэффициенты "a" и "b" можно определить по графику, построенному по значениям $J_{\text{Ф}}$ и $J_{\text{Р}}$ "пустых" проб (рис.1 и 2). На рис.2 проведено несколько линий, так как при определении рубидия неизвестна форма ча места его линии является содержанием строения.

5. Определение содержания рубидия в строении

Для определения содержания рубидия или строения измеряют два параметра:

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

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

6. Вычисление результатов определения

Содержание определяемого элемента в анализируемой пробе выходит по формуле: $C = K \frac{J - J_{\text{Ф}}}{J_{\text{Р}}}$, где $K = C_{\text{ст}} \frac{J_{\text{ст}}^{\text{см}} - J_{\text{Ф}}^{\text{см}}}{J_{\text{Р}}^{\text{см}}}$

При определении строения в пробах, содержащих значительное количество холода, пользуются формулой 1 а:

$$C = K \frac{J - 0,017 J_{\text{FeB}} - J_{\text{Ф}}}{J_{\text{Р}}}$$

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

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

7. Построение градуировочного графика

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

Форма записи в журнале и пример расчета

Определенный элемент	Номер пробы	\bar{J}_p	\bar{J}	\bar{J}_ϕ	$\bar{J} - \bar{J}_\phi$	$\bar{J}_{Fe\beta_1}$	С, %
		имп/40сек	имп/40сек	имп/40сек	\bar{J}_p	имп/40сек	
SzO	1	1985	5480	300	2,6	-	0,23
	2	1710	24780	260	18,67	66941	1,23
	3	2030	10590	310	4,9	-	0,44
COC	1615	14790	250	9,0	-	-	0,79

\bar{J}_p - среднее из двух измерений интенсивности стандарта-фона;
 \bar{J} - среднее из двух измерений суммарной интенсивности аналитической линии и фона;

\bar{J}_ϕ - найдено, как описано выше, по графику рис. I;

С - содержание определяемого элемента в пробе, %.

Пример расчета

$$\text{Проба № 1. К} = \frac{\bar{J}_p}{\bar{J} - \bar{J}_\phi} = 0,79 \frac{1615}{14790 - 250} = 0,09$$

$$C = K \frac{\bar{J} - \bar{J}_\phi}{\bar{J}_p} = 0,09 \frac{5160}{1985} = 0,23.$$

Проба № 2, содержащая железо.

$$C = K \frac{\bar{J} - 0,017 \cdot \bar{J}_{Fe\beta_1} - \bar{J}_\phi}{\bar{J}_p} = 0,09 \frac{24780 - 0,017 \cdot 66941 - 260}{1710} = 1,23$$

Без учета наложения линии железа было бы найдено $C = 1,28\%$.

Техника безопасности

При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности, предусмотренные в инструкции по эксплуатации рентгеновского спектрометра ФРС-2³. Готовить пробы к анализу и промывать прессформы следует под тягой.

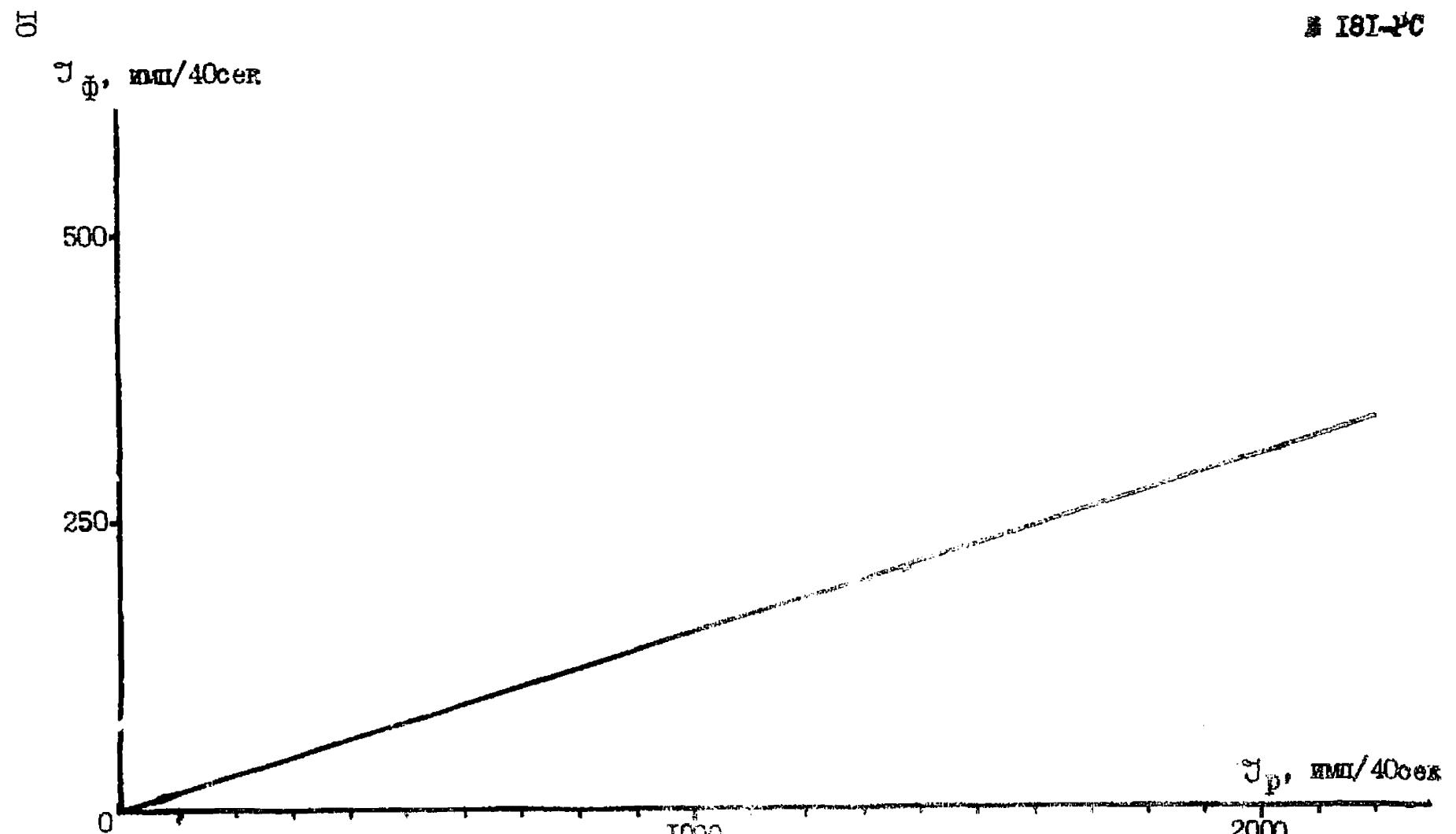


Рис. I. Зависимость интенсивности фона на месте линии стронция от интенсивности рассеянного излучения на длине волне 0,576 \AA .

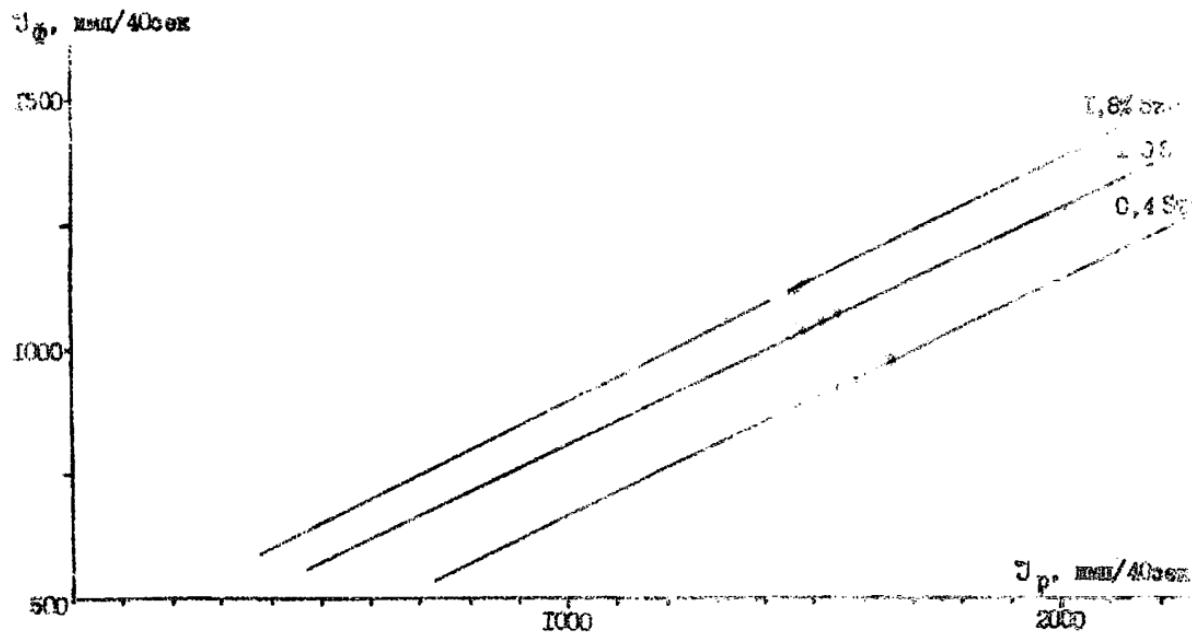


Рис. 2. Зависимость интенсивности фона на месте линии рубия от интенсивности рассеянного излучения на длине волны 0,576 Å при различных экспозиционных сроках.

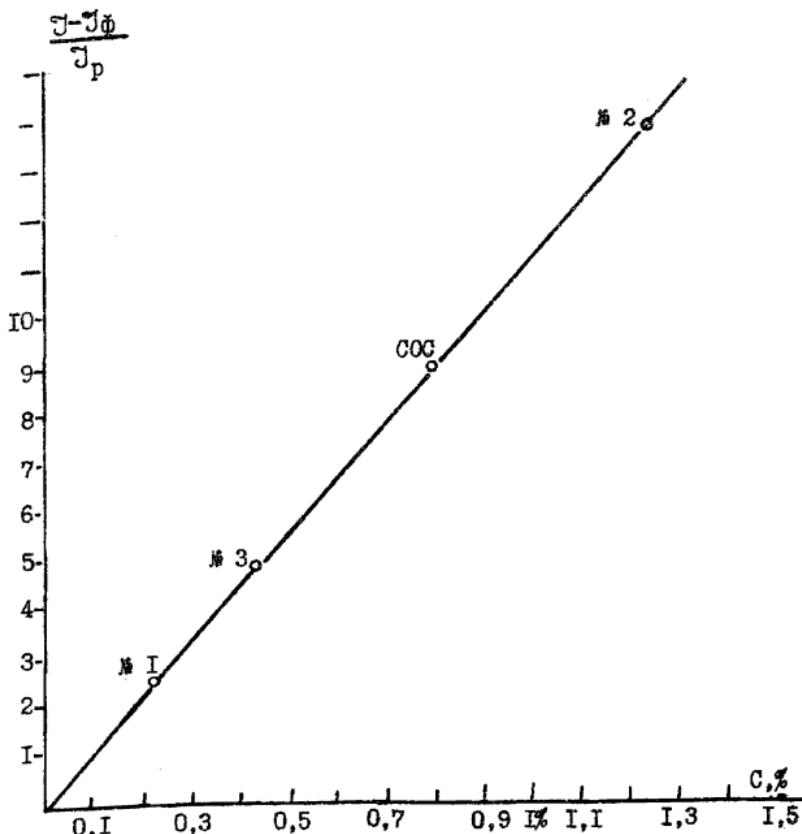


Рис.3. Градуировочный график для определения содержания S_2O .

Литература

1. Бахтиаров А.В. Исследование и развитие методики рентгеноспектрального флуоресцентного анализа по способу стандарта-фона. Диссертация. ИГУ, 1974.
2. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания ИСАИ. М., БИМС, 1975.
3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации рентгеновского спектрометра ФРС-2.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х	№ 103-Х
№ 53-Х	
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-ЯФ	№ 116-ЯФ
№ 13-Х	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 96-ЯФ	№ 158-ЯФ
№ 69-Х	№ 163-Х
№ 78-Х	№ 174-Х
№ 102-С	№ 177-С

Инструкция № 181-РС

Заказ № 68. Л-89523. Подписано к печати 16/II-81г.
Объем 0,7 уч.-изд.л. Тираж 500

Ротапринт ОЭП ВИМСа

ВНЕСЕНО
Научным советом по
аналитическим методам
1. III. 1974 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Начальник управления научно-исследовательских организаций
Министерства СССР, член коллегии
25 декабря 1974 г. Н.П. ЛАВЕРОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент \times допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутримабораторного контроля ^{x)} (см. Примечание)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,6 \pm 1,5\%$ Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 1,5\%$ Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	I
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 0,8\%$ Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 0,8\%$	0,33
IV	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
V	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
VI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
VII	Полуколичественный анализ	Воспроизводимость определения 4-10 цифр (интервалов) на один порядок содержания с доверительной вероятностью 68%	
VIII	Качественный анализ	Точности определения не нормируются	

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