

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 электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Рентгеноспектральные методы
Инструкция № 181-РС

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

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ СТРОНЦИЯ
И РУБИДИЯ В ПОРОДАХ И РУДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1981

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.II.76 г. инструкция № IBI-PC рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 34 от 16.IV.79 г.)

Председатель ИСАИ

Г.В.Остроумов

Председатель секции
рентгеноспектральных методов

А.С.Авдонин

Ученый секретарь

Р.С.Фрицман

Инструкция № 181-РС рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.I.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 34 от 16.II.79) и утверждена ВМСом с введением в действие с 1 января 1981 г.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ СТРОНЦИЯ И РУБИДИЯ^{*)}

Сущность метода

Рентгеноспектральный количественный флуоресцентный анализ основан на зависимости интенсивности линии спектра определяемых элементов от их содержания в пробе. В предлагаемой методике, разработанной Р.Л.Баринским, М.М.Ивановой и И.М.Куликовой, (малые (0,002-2%) содержания стронция и рубидия) определяется по способу стандарта-фона¹. При этом соблюдается пропорциональность между интенсивностью аналитической линии и содержанием определяемого элемента. Однако коэффициент пропорциональности зависит от общего химического состава материала пробы.

Для определения содержания элемента (С) измеряют суммарную интенсивность аналитической линии этого элемента и фона (J_1) и интенсивность рассеянного (J_p) пробой перичного излучения (стандарта-фона). Величину С рассчитывают по формуле:

$$C = K \frac{J_1 - J_{\text{ф}}}{J_p} \quad (1)$$

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

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

Интенсивность фона ($J_{\text{ф}}$) в формуле 1 непосредственно

^{*)} Внесено в НСАМ рентгеноспектральной лабораторией ИМГРЭ.

не измеряют, а рассчитывают по величине интенсивности рассеянного излучения (\mathcal{I}_p). Эти величины связаны простым соотношением:

$$\mathcal{I}_p = a\mathcal{I}_r + b, \quad (3)$$

где "а" и "b" — константы, которые зависят только от экспериментальных условий определения.

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

Настоящая методика предназначена для определения стронция и рубидия в больших партиях однородных образцов: пород, руд, минералов и концентратов при содержании SzO от 0,008 до 2%, Rb_2O — от 0,002 до 2%. Однако, ввиду отсутствия объектов для исследования, методика проверена только для содержания SzO 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 калиют железо и ртуть. При определении SzO по $K\alpha_1$ -линии (во втором порядке отражения) частично накладывается $K\beta_1$ -линия железа (в первом порядке отражения). Величина этого наложения при данных условиях эксперимента составляет 0,017 от максимума интенсивности $K\beta_1$ -линии железа. Следовательно, при определении стронция в пробах, содержащих значительное количество железа, из непосредственно измеренной интенсивности $K\alpha_1$ -линии стронция следует вычесть величину, равную 0,017 от интенсивности $K\beta_1$ -линии железа, то-есть пользоваться для расчета формулой:

$$C = K \frac{\mathcal{I} - \alpha \cdot \mathcal{I}_{FeK\beta_1} - \mathcal{I}_p}{\mathcal{I}_r}, \quad (1a)$$

где $\mathcal{I}_{FeK\beta_1}$ — интенсивность линии железа, которая должна быть дополнительно измерена;

α — при данных условиях измерения равно 0,017.

Присутствие в пробе 1% HgS ввиду частичного извлечения $^{137}La_2$ -линии ртути на аналитическую линию стронция вызывает содержание SrO на 0,018% (абс.).

Определение рубидия мешает уран. За счет частичного извлечения $^{137}La_2$ -линии урана на аналитическую линию ($K_{2,1}$) рубидия результаты определения занижаются. Присутствие в пробе 1% U_3O_8 вызывает содержание Rb_2O на 0,002% (абс.).

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

$$C = K \frac{J - J_{\text{ф}}}{J_{\text{р}} + \sum \beta J_{\text{М}}}, \quad (1 б)$$

где $J_{\text{М}}$ - интенсивность одной из линий мешающего элемента;
 β - коэффициент пропорциональности, который определяется экспериментально по стандартным образцам, содержащим известное количество мешающих элементов, или по качественным смесям, содержащим известные количества определяемого и мешающего элементов.

Методика была опробована на аналит-ноффелиновых рудах, в которых содержание HgS и U_3O_8 не превосходило 0,01 %, а содержание других мешающих элементов было незначительно. Поэтому при анализе этих руд учитывалось только наличие линии железа (то есть содержание стронция рассчитывалось по формуле 1 а).

В табл. I даны допустимые расхождения между основными и полтермичными определениями стронция и рубидия, расхождения, полученные авторами инструкции, и zakres точности.

Таблица I

Допустимые расхождения $^2(D_{\text{доп}})$, фактические расхождения ($D_{\text{факт}}$) и величина точности ($Z = D_{\text{доп}}/D_{\text{факт}}$)

Элемент	Содержание, %	$D_{\text{доп}}$, отн. %	$D_{\text{факт}}$, отн. %	Z
Стронций (SrO)	I,0 - I,99	28	I4	2
	0,5 - 0,99	36	II	3,3
	0,2 - 0,499	44	I5	2,9
	0,1 - 0,199	54	IO,7	5
Рубидий (Rb ₂ O)	0,01- 0,019	33	27	3,1
	0,005-0,0099	33		
	0,002-0,0049	33		

Реактивы и материалы

1. Окись рубидия х.ч.
2. Окись стронция х.ч.
3. Ацетон.
4. Дихлорэтан.
5. Полиэтилен (порошок).
6. Фторанс, порошок (пластины для базисов претезов, изготавливаются на заводе медицинских пластмасс).

Аппаратура

1. Рентгеновский спектрометр³ ФРС-2 производится завода "Буревестник" для установок АРС-4М, АРС-6.
2. Прессоформа для изготовления таблеток.
3. Гидравлический пресс типа "Ильичский" (максимальное давление 150 кг/см²).
4. Ступка для истирания проб.

Ход анализа

I. Подготовка пробы

Навеску извешенной до 250-300 мкг пробы помещают в ступку, добавляют 7-10 капель раствора порошка фторанса в дихлорэтаноле (I часть порошка и 9 частей дихлорэтанола), перемешивают до полного вхождения пробы и помещают в

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

2. Подготовка прибора

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

Держатель с таблеткой помещают под пучок рентгеновских лучей. Прибор настраивают на максимум аналитической линии определяемого элемента во втором порядке отражения (K_{α_1} - стронция и K_{β_1} - рубидия).

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

3. Измерение интенсивности стандарта-фона

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

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

4. Нахождение интенсивности фона

Интенсивность фона находят по формуле $I_{\text{ф}} = \alpha I_{\text{р}} + \beta$, где "α" и "β" - константы, которые определяют по величине $I_{\text{ф}}$ и $I_{\text{р}}$ от пустых проб с различными матрицами.

Константы "а" и "b" можно определить по графику, построенному по значениям \mathcal{J}_α и \mathcal{J}_β "пустых" проб (рис.1 и 2). На рис.2 проведено несколько линий, так как при определении рубидия на величину фона на месте его линии влияет содержание стронция.

5. Определение содержания рубидия и стронция

Для определения содержания рубидия или стронция измеряют два параметра:

1. Интенсивность аналитической линии \mathcal{J} , которую в легкой ширине однотонных проб измеряют в течение 40 секунд для определения стронция и в течение 200 секунд для определения рубидия по два раза на каждой пробе:

2. Интенсивность стандарта-фона \mathcal{J}_β , которую измеряют для всех проб два раза по 40 секунд.

6. Вычисление результатов определения

Содержание определяемого элемента в анализируемой пробе выходит по формуле:

$$C = K \frac{\mathcal{J} - \mathcal{J}_\beta}{\mathcal{J}_\beta}, \text{ где } K = C_{\text{ст}} \frac{\mathcal{J}_\beta^{\text{ст}}}{\mathcal{J}_\beta^{\text{ан}} - \mathcal{J}_\beta^{\text{ан}}}$$

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

$$C = K \frac{\mathcal{J} - 0,017 \mathcal{J}_{\text{Fe}\beta_1} - \mathcal{J}_\beta}{\mathcal{J}_\beta}$$

Формула занесена в журнал 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 ($\frac{\mathcal{J} - \mathcal{J}_\beta}{\mathcal{J}_\beta}$).

Форма записок в журнале и пример расчета

Определяемый элемент	Номер пробы	J_p	J	J_{ϕ}	$J - J_{\phi}$	$J_{Fe\beta_1}$	С, %
		имп/40сек	имп/40сек	имп/40сек	J_p	имп/40сек	
S ₂ O	1	1985	5480	300	2,6	-	0,23
	2	1710	24780	260	13,67	6694I	1,23
	3	2030	10690	310	4,9	-	0,44
	СОС	1615	14790	250	9,0	-	0,79

J_p - среднее из двух измерений интенсивности стандарта-фона;

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

J_{ϕ} - найдено, как описано выше, по графику рис.1;

С - содержание определяемого элемента в пробе, %.

Пример расчета

$$\text{Проба \# 1. } K = \frac{J_p^{ст}}{J^{ст} - J_{\phi}^{ст}} = 0,79 \quad \frac{1615}{14790 - 250} = 0,09$$

$$C = K \frac{J - J_{\phi}}{J_p} = 0,09 \frac{5180}{1985} = 0,23.$$

Проба # 2, содержащая железо.

$$C = K \frac{J - 0,017 \cdot J_{Fe\beta_1} - J_{\phi}}{J_p} = 0,09 \frac{24780 - 0,017 \cdot 6694I - 260}{1710} = 1,23$$

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 проминать пресс-формы следует под тягой.

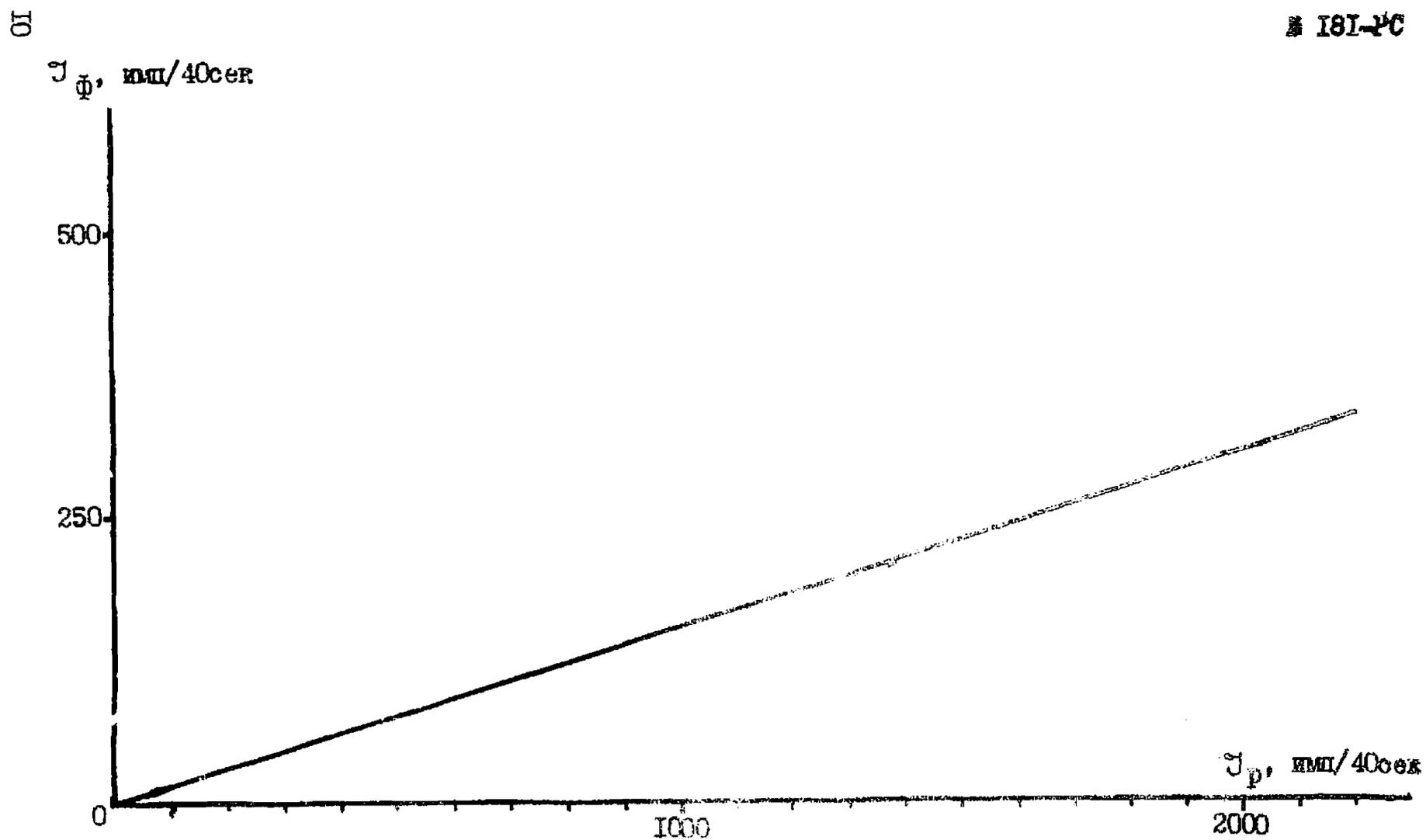


Рис. I. Зависимость интенсивности фона на месте линии стронция от интенсивности рассеянного излучения на длине волны 0,576 Å.

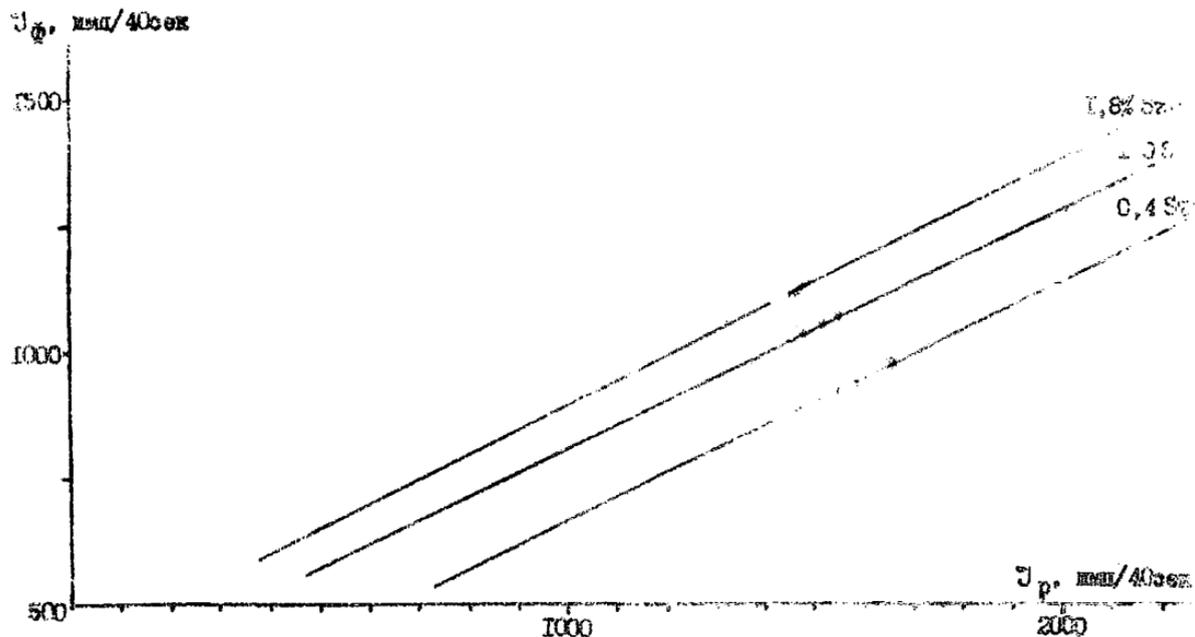


Рис. 2. Зависимость интенсивности фона на месте линии рубидия от интенсивности рассеянного излучения на длине волны 0,576 Å при различных содержаниях стронция.

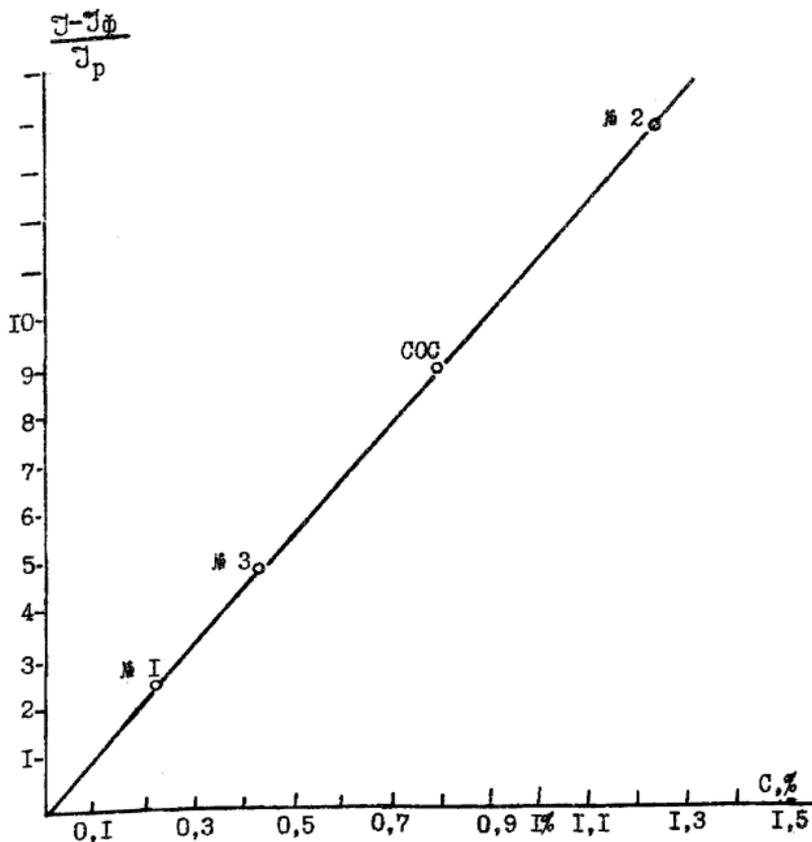


Рис. 3. Градуировочный график для определения содержания S_2O .

Литература

1. Бахтияров 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 ИСАМ. М., ВНИИС, 1975.

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

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-X	№ 103-X
№ 53-X	
№ 92-X	№ 113-X
№ 90-X	№ 115-X
№ 9-ЯФ	№ 116-ЯФ
№ 13-X	№ 119-X
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С
№ 95-ЯФ	№ 158-ЯФ
№ 69-X	№ 163-X
№ 78-X	№ 174-X
№ 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 ОЭИ ВММСа

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

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

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я
 ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент k допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентированного инструкцией внутрилабораторного контроля (см. Приложение)	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
II	Полный анализ	Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,5 \pm 1,50\%$	0,33
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 1,50\%$	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	I
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
III	Анализ рудных проб	Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале $99,5 \pm 0,80\%$	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале $99,9 \pm 0,80\%$	
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 рудовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
VII	Полуконтрольный анализ		Воспроизводимость определений 4-10 цифр (интервалов) на один порядок содержания с доверительной вероятностью 68%
VIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

К о д и ц о с о т в е т с т в е н н ы й а н а л и з

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