

**ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРЕДПРИЯТИЯ –
АТТЕСТОВАННЫХ СМЕСЕЙ ГОРНЫХ ПОРОД
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРАВИЛЬНОСТИ
РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА**

Н.П. Горбунова, Л.А. Татарина

В лаборатории физических и химических методов исследования Института геологии и геохимии УрО РАН многоканальный рентгеновский спектрометр СРМ-18 (НПО «Буревест-

ник», Санкт-Петербург), переоснащенный компьютером с пакетом прикладных программ «Альфа» (ООО «Форатех», г. Екатеринбург), применяется для определения окислов Mg, Al,

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe. Многокомпонентность, разнообразие химического и минералогического состава исследуемых объектов – порошков горных пород требуют достаточно большого количества образцов сравнения и особого внимания как аналитиков, так и заказчиков при постановке задачи. Анализ проводится по отдельным калибровкам для силикатов, гипербазитов, карбонатных и глинистых пород, железистых и хромитовых руд с использованием государственных стандартных образцов (ГСО), аттестованных смесей (АС) и проб известного состава. Программа «Калибровка» работает в диалоге с оператором, в процессе которого происходит расчет градуировочных коэффициентов методом наименьших квадратов и оценка адекватности получаемого уравнения. На экран монитора выводится график зависимости содержания – интенсивность с различным масштабом отображения. Это позволяет уточнять график в области малых содержаний определяемого элемента. Есть строка с информацией о текущем образце, возможность включить или исключить его из расчета, перерасчет уравнения и вывод нового графика. Итог калибровки по отдельному элементу записывается в файл продукта. Измерение на приборе выполняется в автоматическом режиме в соответствии с Программой «Анализ». Вывод результатов анализа происходит одновременно на дисплей, в файл Банка данных и Протокол. Результаты выдаются заказчику в электронном виде, при этом химическими методами определяются потери при прокаливании и закисное железо, а на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре EDX-900HS фирмы SHIMADZU (Япония) из тех же таблеток излучателей выполняется анализ на окись натрия и другие элементы. Заметим, что степень окисления компонентов в рамках РФА не устанавливается.

В практике работы лаборатории для построения градуировочных зависимостей используются различные способы. Образец сравнения с повышенным содержанием фосфора получают смешиванием ГСО гранита и апатита, а образцы с высоким содержанием титана – разбавляя рутил (99 % TiO_2) природным кварцем и окисью железа. Используется способ добавок; при определении рубидия и стронция приготовленные растворы с известными концентрациями Rb и Sr добавлялись в пробы гранитов и гнейсов, проанализированные мето-

дом изотопного разбавления (1). Таблетки – излучатели из стандартных образцов предприятия с добавками Rb, Sr, Ba по-прежнему применяются для градуировки рентгеновских спектрометров VRA-30 и EDX-900HS (2).

В последние годы выполнен большой объем исследований состава пород и руд, связанных с месторождениями и рудопроявлениями хромитов на Полярном Урале. Разброс содержаний основных компонентов в ряду дуниты-хромиты составляет 0,5-50 % Cr_2O_3 , 1-10 % Al_2O_3 , 5-40 % SiO_2 , 13-42 % MgO , 9-17 % $Fe_{общ.}$, а государственные стандартные образцы для всего диапазона содержаний отсутствуют.

Цель работы

Расширить круг метрологически обеспеченных анализируемых объектов, для этого создать комплект смесей хромитов во всем диапазоне определений; оценить погрешности приготовления и однородности аттестованных смесей; сравнить градуировочные зависимости на многоканальном рентгеновском спектрометре СРМ-18 с химически проанализированными пробами.

Образцы

Пробы монофракций хромитов и руд известного состава предоставлены Н.В. Вахрушевой и Ю.А. Волченко. При аттестации методики выполнения измерений в УНИИМ, как приложение к МВИ 223.13.09.120/2007, нами были приготовлены согласно требованиям РМГ 60-2003 (3) аттестованные смеси, как стандартные образцы предприятия, предназначенные для градуировки спектрометра СРМ-18 при анализе хромитов.

Исходные порошки хромовой руды (Р-14) ГСО 430-80П (49,7 % Cr_2O_3) и дунита СДУ-1 (ГСО 4233-88) (0,6 % Cr_2O_3) предварительно высушивали, взвешивали рассчитанные навески на лабораторных электронных весах 1-го (специального) класса точности AUW 220D (“Shimadzu”, Япония), смешивали в яшмовых ступках. Затраты времени на подготовку одной смеси составляют 3-4 часа. Массовую долю определяемого компонента в полученной АС рассчитывали по формуле: $C_{AC i} = (P_{CO,1} * C_{CO,1 i} + P_{CO,2} * C_{CO,2 i}) / P_{AC}$, где $C_{AC i}$ – массовая доля i-го компонента в полученной аттестованной смеси, %; $P_{CO,1}$, $P_{CO,2}$ – масса навески ГСО 4233-88 и ГСО 430-80П соответственно, мг; $C_{CO,1 i}$, $C_{CO,2 i}$ – массовая доля i-го компонента в дуните ГСО 4233-

88 и хромите ГСО 430-80П соответственно, %;
 P_{AC} – масса аттестованной смеси, мг.

При изготовлении таблеток-излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) в порошок, находящийся в ступке, добавляли этиловый спирт и связующее вещество – 1 см³ 5 % раствора поливинилового спирта. Таблетки АС хромитов прессовали, начиная со смеси с наименьшим содержанием окиси хрома.

Результаты

Таким образом, приготовлен комплект образцов сравнения из восьми таблеток – излучателей АС-CR-9 (8, 7, 6, 5, 1/1, 4, 3), в которых, например, содержание Cr₂O₃ изменяется от 1,59 % до 40,23 %, что позволяет метрологически обеспечить весь диапазон определения, имея в каждом интервале не менее двух образцов. Относительную погрешность аттестованного значения АС при доверительной вероятности 0,95 рассчитывали по формуле

$$\delta_{AC} = \sqrt{\delta_M^2 + \delta_H^2 + 4 \cdot \sigma_H^2}$$

где d_M – относительная погрешность от исходных материалов, %; d_H – относительная погрешность процедуры приготовления, %; d_H – характеристика однородности материала в относительной форме (рассчитывается в соответствии с ГОСТ 8.531-2002). Аттестованные смеси соответствуют предъявляемым требованиям по однородности и погрешности приготовления.

На рис. 1 представлена типичная градуировочная зависимость для определения окиси хрома в ряду гипербазиты-хромиты на многоканальном спектрометре СРМ-18.

Более сложна и не столь однозначна при РФА хромитов связь содержание – интенсивность аналитической линии железа, поскольку она зависит и от количества хрома в образцах: калибровочное уравнение имеет вид $C_{Feобщ} = a_0 + a_1 \cdot I_{Fe} + b \cdot I_{Fe} \cdot I_{Cr}$, где $C_{Feобщ}$ – содержание в образце общего железа в виде Fe₂O₃, I_{Fe} и I_{Cr} – относительные интенсивности аналитических линий железа и хрома, a_0 , a_1 , b – калибровочные коэффициенты CR-продукта.

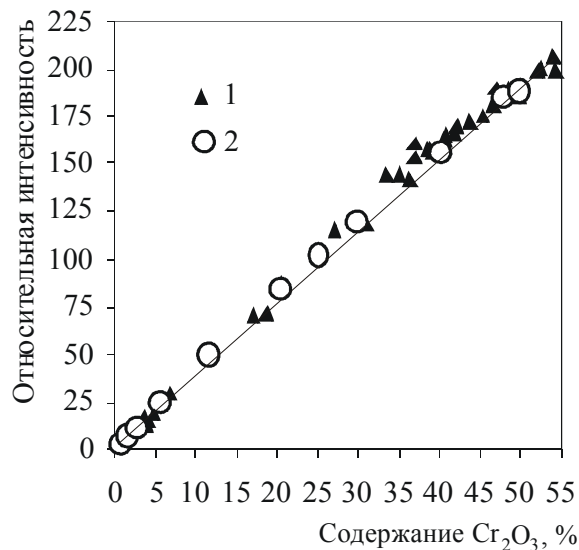


Рис. 1. Градуировочная зависимость для определения окиси хрома на спектрометре СРМ-18.

1 – химически проанализированные пробы (архив ИГГ УрО РАН и результаты Комплексной лаборатории ОАО “Челябинск-геосъемка”), 2 – аттестованные смеси.

Выводы

Приготовленные нами из государственных стандартных образцов состава хромитовой руды и дунита смеси хромитов для градуировки рентгеновского многоканального спектрометра расширяют круг анализируемых объектов и обеспечивают правильность определений. Методика выполнения измерений на СРМ-18 аттестована ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (МВИ 223.13.09.120/2007).

Список литературы

Траянова М.В., Горбунова Н.П., Плюшин Л.Н. и др. Рентгено-флуоресцентный метод определения Rb, Sr в горных породах // Ежегодник-1976. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1977.

Хиллер В.В., Горбунова Н.П., Путьшев А.А. и др. Применение энергодисперсионного рентгеновского спектрометра EDX-900HS для определения состава горных пород // Ежегодник-2005. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006.