

УДК 543.422.8

ИЗГОТОВЛЕНИЕ РЕПЕРНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

А.В. Титаренко, А.Л. Цветянский, А.Н. Еритенко

Южный федеральный университет,
344006, Ростов-на-Дону, Большая Садовая, 105
jecker@inbox.ru

Поступила в редакцию 15 декабря 2007 г.

Предложен простой и надежный способ изготовления образцов для рентгенофлуоресцентного анализа. В основу его положено использование полистирола в качестве связующего материала, прессование и последующее нагревание. Получаемые образцы отличаются высокой прочностью и качеством зеркальной поверхности, однородностью и устойчивостью к длительному воздействию рентгеновского излучения. Предложенный способ приготовления образцов отличается простотой и экспрессностью, а также экологическая чистота.

Титаренко Александр Владимирович - старший научный сотрудник НИИ физики Южного Федерального Университета (ЮФУ).

Цветянский Александр Леонидович – кандидат физико-математических наук, доцент, физический факультет ЮФУ.

Еритенко Александр Николаевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИИ физики ЮФУ.

Градуировочные и реперные образцы являются обязательным элементом методического обеспечения рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

В основе методического обеспечения РФА во многих случаях используют регрессионные уравнения связи. Конкретный вид уравнения и значения поправочных коэффициентов в них определяют экспериментально с помощью набора градуировочных образцов, близких по составу к анализируемым материалам. Обычно для этих целей используют пробы исследуемого продукта, проанализированные другим способом, например химическим. Число таких проб берут достаточно большим (20-30 проб), чтобы уменьшить влияние на поправочные коэффициенты случайных погрешностей химического анализа и погрешностей, допускаемых при измерении интенсивностей аналитических линий (аппаратурная погрешность).

Нестабильность работы аппаратуры приводит к погрешностям измерения интенсивностей флуоресценции всех аналитических линий, поэтому значения поправочных коэффициентов могут изменяться со временем. Это обуславливает необходимость периодического контроля их величин и стабильности работы оборудования, что требует высококачественных градуировочных и реперных образцов, не изменяющих свои свойства в течение длительного времени [1].

Высокие требования, предъявляемые к градуировочным и, в особенности, к реперным образцам (долговечность, однородность, качество поверхности), а также наличие соответствующего оборудования, обуславливают выбор способа их приготовления.

В литературе [2-4] описывают различные способы изготовления из порошков твердых излучателей, которые можно условно объединить в две группы: прессование и сплавление. Прессование является более простым и менее трудоемким, чем сплавление методом, позволяющим достичь довольно высокой однородности излучателя. В то же время различные способы прессования (использование связующих материалов, прессование порошка в предварительно изготовленную подложку и т.д.) не дают необходимую прочность таблеток. Сплавление обеспечивает высокую однородность и прочность излучателя. Его наиболее часто используют, например, для гомогенизации вещества при силикатном анализе, когда необходимо измерять интенсивности аналитических линий в длинноволновом диапазоне, а крупность частиц излучателя может оказывать существенное влияние на интенсивность флуоресценции. Однако сплавление является трудоемким способом и требует значительной номенклатуры оборудования (тигли из драгоценных металлов, муфельные печи, шлифовальные станки и др.).

При измерении интенсивностей аналитических линий элементов в среднем и коротковолновом диапазоне длин волн и дополнительном измельчении технологических проб эффект крупности порошков можно минимизировать. Это справедливо для материалов свинцово-цинково-баритовой руды и продуктов ее переработки, используемых в настоящей работе.

Способ приготовления реперных образцов с помощью эпоксидной смолы, рекомендованный к использованию [5], отличается довольно простой технологией. К негативным особенностям этого метода следует отнести недостаточную однородность по площади поверхности и объему получаемых образцов, ухудшение качества поверхности под воздействием рентгеновского излучения, что приводит к необходимости вращения образцов при экспериментальных измерениях и короткому времени службы. Кроме этого следует отметить довольно низкую производительность изготовления образцов, необходимость использования ограничительных металлических колец, сравнительно высокую стоимость эпоксидной смолы и ее токсичность.

В настоящей работе предложен метод изготовления реперных образцов, заключающийся в прессовании порошка вещества, используемого для изготовления образцов, со связующим материалом и последующим нагреванием таблетки. В качестве связующего материала используется полистирол эмульсионный ГОСТ 202822-74. Полистирол и материал образца, взятые в пропорциях, определяемых экспериментальным или расчетным путем, тщательно перемешиваются. Полученная смесь прессуется при давлении ~ 800 кгс/м². Изготовленные таблетки помещаются в термостат, где выдерживаются в течение двух часов при температуре 150 °С.

Предложенный способ отличается довольно высокой производительностью (один человек за семичасовой рабочий день может изготовить до 40-50 образцов), простотой технологии, небольшим количеством используемых технических средств, низкой стоимостью связующего материала, очень высокой прочностью получаемых таблеток, возможностью обеспечить однородность образца, устойчивостью к воздействию рентгеновского излучения и экологической чистотой.

Испытания предлагаемого способа пробоподготовки проводились применительно к технологическим материалам свинцово-цинково-баритового производства в соответствии с отраслевым стандартом [5].

Интенсивности аналитических линий реперных образцов должны быть близки к интенсивностям соответствующих линий образцов контролируемых продуктов. Однако они значительно различаются между собой содержаниями определяемых элементов, поэтому оптимально использование нескольких реперных образцов.

В связи с этим контролируемые продукты объединены в две группы, каждой из которых соответствует свой реперный образец. Критерием для объединения являлась близость химического состава. В первую группу вошли свинцово-цинково-баритовая руда, баритовый концентрат, хвосты цинковой и баритовой флотации. Вторая группа объединяет свинцовый и готовый цинковые концентраты, хвосты свинцовой флотации.

Реперные образцы изготавливались каждый в двух экземплярах из смесей полистирола с окислами (квалификация ч.д.а) определяемых элементов (PbO, ZnO, BaO), меди и железа. Составы реперных образцов, %:

1-ый реперный образец (для первой группы продуктов): Pb – 0,6; ZnO – 1,2; BaO – 39,0; CuO – 0,4; Fe₂O₃ – 1,4; полистирол – 57,4.

2-ой реперный образец (вторая группа продуктов): PbO – 16,0; ZnO – 19,0; BaO – 4,0; CuO – 0,6; Fe₂O₃ – 7,0; полистирол – 53,4.

Испытания реперных образцов заключаются в проверке их однородности и воспроизводимости приготовления (определение переходных коэффициентов между разными экземплярами этих образцов).

Проверка однородности производилась на рентгеновском спектрометре СРМ-13 при следующих экспериментальных условиях: напряжение на рентгеновской трубке с Pd зеркалом анода $V = 54$ кВ, анодный ток $I = 50$ мА, экспозиция 100 с. Измеренная долговременная аппаратурная погрешность – 0,5 %.

Воспроизводимость результатов, связанную с неоднородностью образцов, рассчитывали по значениям интенсивностей, измеренным от реперного образца при его последовательных поворотах на 90°:

$$S_{\text{одн.}j} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N \left(\frac{R_{ij}}{\bar{R}_j} - 1 \right)^2}, \quad \text{где}$$

$S_{\text{одн.}j}$ - стандартное отклонение результатов измерений по j -ому каналу, связанное с неоднородностью образца; N – число вращений ($N = 4$); R_{ij} – относительная интенсивность, измеренная по каналу j , при ориентации образца в положении i ; i - индекс, соответствующий определенной ориентации образца; j - номер канала, по которому регистрируется измерение; $j = 1, 2, 3, 4, 5$, что соответствует аналитическим линиям $PbL_{\alpha}, ZnK_{\alpha}, BaK_{\alpha}, FeK_{\alpha}, PdK_{\alpha}$; \bar{R}_j - усредненная по различным ориентациям относительная интенсивность

$$\bar{R}_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N R_{ij}.$$

Погрешность, связанную с расхождением относительных интенсивностей линий различных экземпляров одного реперного образца, определяли из соотношения

$$S_{\Delta} = \sqrt{\frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^M \left(\frac{R_{ij}}{\bar{R}_j} - 1\right)^2},$$

где S_{Δ} - среднеквадратическое отклонение, связанное с расхождением относительных интенсивностей для различных экземпляров одного реперного образца; M - количество экземпляров.

Согласно [5] относительное расхождение между относительными интенсивностями спектральных линий для всех экземпляров одного и того же реперного образца не должно превышать более чем в 1,3 раза сумму основной аппаратурной и теоретической статистической погрешности

$$S_n = 1.3 * (\bar{S}_{CT} + S_{APP}),$$

где S_n - контрольное значение для величин $S_{ОДН}$ и S_{Δ} ; \bar{S}_{CT} - средняя (по каналу) теоретическая статистическая погрешность; S_{APP} - аппаратурная погрешность.

Проведенные испытания показали, что однородность реперных образцов соответствует требованиям отраслевого стандарта [5]. Результаты испытаний приведены в табл.1.

Таблица 1

Проверка однородности реперных образцов

Аналитическая линия	Погрешности, %	Реперные образцы					
		1 ₁	1 ₂	1 ₁ и 1 ₂	2 ₁	2 ₂	2 ₁ и 2 ₂
<i>PbL_α</i>	$S_{ОДН}$	0,01	0,01	-	0,08	0,08	-
	S_{Δ}	-	-	0,12	-	-	0,36
	\bar{S}_{CT}	-	-	0,07	-	-	0,05
	S_n	-	-	0,74	-	-	0,71
<i>ZnK_α</i>	$S_{ОДН}$	0,06	0,09	-	0,06	0,00	-
	S_{Δ}	-	-	0,00	-	-	0,02
	\bar{S}_{CT}	-	-	0,07	-	-	0,08
	S_n	-	-	0,74	-	-	0,75
<i>BaK_α</i>	$S_{ОДН}$	0,01	0,04	-	0,20	0,06	-
	S_{Δ}	-	-	0,03	-	-	0,02
	\bar{S}_{CT}	-	-	0,10	-	-	0,19
	S_n	-	-	0,78	-	-	0,90
<i>FeK_α</i>	$S_{ОДН}$	0,02	0,01	-	0,01	0,01	-
	S_{Δ}	-	-	0,01	-	-	0,06
	\bar{S}_{CT}	-	-	0,11	-	-	0,10
	S_n	-	-	0,79	-	-	0,78
<i>PdK_α^{НКГ}</i>	$S_{ОДН}$	0,01	0,05	-	0,01	0,12	-
	S_{Δ}	-	-	0,07	-	-	0,67
	\bar{S}_{CT}	-	-	0,25	-	-	0,23
	S_n	-	-	0,98	-	-	0,94

Переходные коэффициенты между экземплярами реперного образца означают, во сколько раз нужно изменить соответствующие коэффициенты уравнений связи при замене одного экземпляра другим. Например, переходной

коэффициент для аналитической линии бария составляет 1,01. Это означает, что коэффициенты членов уравнений связи, включающие интенсивность аналитической линии бария, нужно умножить на 1,01. Аналогичные операции проводятся и для других аналитических линий. Переходные коэффициенты находили из соотношения

$$K_{lj} = \frac{I_j^1}{I_j^2}, \quad j = 1,2,3,4,5; \quad l = 1,2.,$$

где K_{lj} - коэффициент перехода; I_j^1, I_j^2 - интенсивности по j -му каналу, полученные от образцов 1 и 2; j - номер канала.

Переходные коэффициенты между экземплярами реперных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Переходные коэффициенты между экземплярами реперных образцов.

Переходные пары реперных образцов	Аналитические линии				
	PbL_{α}	ZnK_{α}	BaK_{α}	FeK_{α}	PdK_{α}^{HK}
$1_1 \rightarrow 1_2$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$1_2 \rightarrow 1_1$	1,00	1,00	1,01	1,00	1,00
$2_1 \rightarrow 2_2$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01
$2_2 \rightarrow 2_1$	1,00	1,00	1,01	1,00	0,99

Градуировочные образцы изготавливали по предложенной методике из проб технологических продуктов, подлежащих аналитическому контролю. Для каждого продукта изготавливали два комплекта по десять образцов. Образцы разных комплектов, имеющие одинаковые номера, готовили из одной пробы. Для каждого из градуировочных образцов рассчитывали условные концентрации с использованием методик РФА, применяемых для контроля данного технологического продукта. Это нужно для того, чтобы, при необходимости, их можно было использовать при периодическом контроле корректирующих коэффициентов регрессионных уравнений связи.

Изготовленные предложенным методом градуировочные и реперные образцы, длительное время успешно эксплуатируются в составе программно-методического обеспечения РФА [6] на Карагайлинском ГОКе и Алавердском ГМК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смагунова А.Н. Контроль корректирующих коэффициентов при рентгеноспектральном анализе способом калибровки / А.Н. Смагунова, С.Д. Паньков, Н.Ф. Лосев, Р.И. Плотников // Журнал аналитической химии. 1977. Т. 32, №1. С. 15-20.
2. Попова В.И. Оценка возможности использования различных устройств при подготовке порошковых проб к рентгеноспектральному анализу / В.И. Попова, С.Ф. Розова, А.Н. Смагунова // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 20, Л.: «Машиностроение», 1981. С. 17-22.
3. Мосичев В.И. Изготовление градуировочных образцов состава сплавов методом порошковой металлургии / В.И. Мосичев, Н.В. Першин, А.А. Хомутников, С.А. Мишина, В.М. Шушканова // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 25. Л.: «Машиностроение», 1981. С. 21-25.
4. Симаков В.А. Сплавление порошковых проб с получением совершенных излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа / В.А. Симаков, Н.С. Вахонин, В.Е. Исаев // Заводская лаборатория. 1996. Т. 62, № 8. С.19-21.
5. ОСТ 48-165-80. Метод рентгеноспектрального анализа руд и продуктов обогащения на обогатительных фабриках Минцветмета СССР. Общие требования к разработке методик и оценке их метрологических характеристик. М: Минцветмет СССР, 1980. 28 с.
6. Цветянский А.Л. Программное обеспечение автоматизированных систем аналитического контроля / А.Л. Цветянский, С.А. Головкин, А.Н. Еритенко, А.В. Титаренко, Ш.И. Дуймакаев Ш.И. // Цветные металлы. 1985. №2. С. 99-101.

SAMPLE PREPARATION FOR XRF

A.V. Titarenko, A.L. Tsvetyanskij, A.N. Eritenko

The simple and reliable method of sampling for XFA is proposed. The principal properties of method are simplicity, rapidity and ecological compatibility.