

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2800284

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Сверчков Иван Павлович (RU), Смирнов Юрий Дмитриевич (RU), Чукаева Мария Алексеевна (RU), Дука Арина Александровна (RU), Сучков Денис Вячеславович (RU)*

Заявка № 2022129509

Приоритет изобретения **15 ноября 2022 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **19 июля 2023 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **15 ноября 2042 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G01N 1/28 (2023.05); G01N 2001/2893 (2023.05)

(21)(22) Заявка: 2022129509, 15.11.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.11.2022Дата регистрации:
19.07.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.11.2022

(45) Опубликовано: 19.07.2023 Бюл. № 20

Адрес для переписки:

190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,
ФГБОУ ВО "СПбГУ", Патентно-лицензионный
отдел

(72) Автор(ы):

Сверчков Иван Павлович (RU),
Смирнов Юрий Дмитриевич (RU),
Чукаева Мария Алексеевна (RU),
Дука Арина Александровна (RU),
Сучков Денис Вячеславович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: АМОСОВА А.А.Рентгенофлуоресцентное определение
элементов в донных отложениях для
палеоэкологических исследований //
Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук, Иркутск, 2019,
стр.1-142. RU 2766339 C1, 15.03.2022. SU 1712825
A1, 15.02.1992. RU 2092807 C1, 10.10.1997. CN
106840839 B, 10.05.2019.(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ ДЛЯ
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии. Раскрыт способ изготовления многокомпонентных образцов сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород, включающий сплавление в тигле из благородных металлов порошковой пробы сертифицированных стандартных образцов горных пород с флюсом, в качестве которого используют смесь тетрабората и метабората лития, предварительно помещенного на дно тигля, и введение жидких компонентов и несмачивающей добавки, в качестве которой используют бромид лития в количестве 0,5% от общей массы порошковой пробы сертифицированного стандартного образца

горных пород и флюса. При этом соотношение порошковой пробы сертифицированных стандартных образцов горных пород и флюса составляет от 1:20 до 1:5, в качестве жидких компонентов используют растворы ионов определяемых элементов; тигель помещают в печь, нагревают до температуры кипения воды и выдерживают до полного удаления свободной влаги, далее производят постепенный нагрев тигля со скоростью 30°C/мин до температуры не менее 520°C и выдерживают до удаления гидратной влаги, затем температуру в печи повышают со скоростью 50°C/мин до температуры не менее 1050°C, перемешивают до растворения образца во флюсе, далее тигель

извлекают из печи, расплав выливают в разогретые изложницы и охлаждают до комнатной температуры, после этого производят визуальный контроль полученных сплавленных дисков, а при обнаружении визуальных дефектов излучателей отправляют на переплавку.

Изобретение обеспечивает получение многокомпонентных образцов сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород, с заданной концентрацией, однородных по составу. 1 ил., 10 табл., 5 пр.

RU 2800284 C1

RU 2800284 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

G01N 1/28 (2023.05); G01N 2001/2893 (2023.05)(21)(22) Application: **2022129509, 15.11.2022**(24) Effective date for property rights:
15.11.2022Registration date:
19.07.2023

Priority:

(22) Date of filing: **15.11.2022**(45) Date of publication: **19.07.2023** Bull. № 20

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU
VO "SpbGU", Patentno-litsenziyonnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Sverchkov Ivan Pavlovich (RU),
Smirnov Iurii Dmitrievich (RU),
Chukaeva Mariia Alekseevna (RU),
Duka Arina Aleksandrovna (RU),
Suchkov Denis Viacheslavovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi
universitet» (RU)**(54) **METHOD FOR MANUFACTURING MULTI-COMPONENT REFERENCE SAMPLES FOR X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF ROCKS**

(57) Abstract:

FIELD: analytical chemistry.

SUBSTANCE: method for manufacturing multicomponent reference samples for X-ray fluorescence analysis of rocks is disclosed, which includes fusion in a crucible of precious metals of a powder sample of certified standard samples of rocks with a flux, which is a mixture of lithium tetraborate and metaborate, previously placed on the bottom of the crucible, and the introduction of liquid components and non-wetting additive, which is lithium bromide in the amount of 0.5% of the total weight of the powder sample of the certified reference rock sample and flux. The ratio of the powder sample of certified standard samples of rocks and flux is from 1:20 to 1:5, solutions of ions of the elements being determined are used as liquid components; the crucible is placed in a furnace, heated to the boiling point of water and maintained until

free moisture is completely removed, then the crucible is gradually heated at a rate of 30°C/min to a temperature of at least 520°C and maintained until hydrated moisture is removed, then the temperature in the furnace is increased from at a rate of 50°C/min to a temperature of at least 1050°C, stirring is done until the sample is dissolved in the flux, then the crucible is removed from the furnace, the melt is poured into heated moulds and cooled to room temperature, then the obtained fused disks are visually inspected, and in case of visual defects of the emitters are sent for remelting.

EFFECT: producing multicomponent reference samples for X-ray fluorescence analysis of rocks, with a given concentration, homogeneous in composition.

1 cl, 1 dwg, 1 tbl, 5 ex

Изобретение относится к аналитической химии, в частности, к способам изготовления многокомпонентных образцов сравнения для построения градуировочных зависимостей для количественного рентгенофлуоресцентного анализа горных пород.

Известен способ изготовления излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа (патент на изобретение SU 1599734, опубл. 15.10.1990 г.), заключающийся в смешивании анализируемого вещества с флюсом в соотношении от 2:1 до 40:1. В качестве флюса используют дигидроортофосфат лития, нагревают его до температуры плавления метафосфата лития, выдерживают при этой температуре до полного удаления воды, охлаждают до температуры окружающей среды и измельчают. При добавлении во флюс 5-25 мас.% карбоната лития его смешивают с анализируемым материалом в соотношении от 8:1 до 40:1.

Недостатком данного способа является ограниченность применения способа при определении содержания фосфора, поскольку флюс представляет собой соединение фосфора. Также при высокой температуре дигидроортофосфат лития будет разлагаться с образованием воды, что приведет к значительному парообразованию. Быстро выделяющийся водяной пар может выносить частицы пробы из тигля, что в дальнейшем повлияет на результаты измерения, а частицы флюса, выброшенные водяным паром из тигля, могут привести к растворению футеровки печи.

Известен способ изготовления таблеток для рентгенофлуоресцентного анализа (патент на изобретение SU 1561017, опубл. 30.04.1990 г.), заключающийся в смешивании порошков исследуемых материалов с полимерным связующим, прессовании и нагреве полученной смеси, причем с целью упрощения способа, при одновременном снижении предела обнаружения элементов и повышения воспроизводимости результатов, в качестве полимерного связующего используют тройной сополимер акрилонитрила с бутадиеном и стиролом СТАН в количестве 20-30 % от массы таблетки.

Недостатком данного способа является сложность обеспечения гомогенности излучателей, поскольку при перемешивании вязкого связующего с пробой, смесь будет комковаться с образованием непромешанных участков. Также при полимеризации будет наблюдаться градиент распределения частиц по плотности: более плотные частицы будут в большей степени накапливаться в нижней части излучателя, а менее плотные частицы – в верхней части.

Известен способ изготовления стандартных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа (патент на изобретение SU 1636747, опубл. 23.03.1991 г.), заключающийся в приготовлении синтетических образцов путём введения в матрицу необходимого количества определяемых элементов, содержание которых устанавливают расчётом, причем с целью обеспечения возможности определения содержания платины в монокристаллах со структурой силенита, в качестве матрицы используют силикат висмута и кадмат висмута, полученные отжигом смеси соответствующих оксидов, каждый из полученных спёков перетирают, нагревают в присутствии платины в цирконовом тигле до температуры растворения платины, выдерживают при этой температуре время, необходимое для получения заданной концентрации платины, после чего его охлаждают и из полученных слитков вырезают образцы.

Недостатком данного способа является длительность пробоподготовки не менее 4 часов для подготовки одной пробы, а также высокое содержание висмута, цинка и кадмия, которые добавляются в качестве матрицы, что усложняет определение полного состава образца, особенно при помощи рентгенофлуоресцентных спектрометров с энергетической дисперсией из-за перекрытия спектральных линий этих элементов с аналитическими линиями кальция, калия, стронция и других элементов.

Известен способ рентгенофлуоресцентного анализа многокомпонентного образца, содержащего N определяемых элементов (патент на изобретение SU 1691724, опубл. 15.11.1991 г.), где с целью повышения точности анализа, в качестве калибровочных образцов готовят по три группы для каждого определяемого элемента «А» так, что во
5 всех образцах первой и второй групп массовый коэффициент ослабления характеристического излучения, соответствующего аналитической линии элемента «А», равен таковому в элементе «А», при этом в образцах первой группы содержание элемента «А» изменяется в интервале от 0 до 100 % и отсутствуют элементы, характеристическое излучение которых возбуждает аналитическую линию элемента
10 «А», образцы второй группы содержат постоянное количество элемента «А», а содержание элемента «В», характеристическое излучение которого возбуждает излучение аналитической линии элемента «А», изменяется в них от нуля до удовлетворяющего указанному условию, налагаемому на значения коэффициентов поглощения, максимального значения из диапазона ожидаемых содержаний элемента «В» в
15 анализируемых пробах, образцы третьей группы не содержат элемента «А» и состоят из элемента «С», в качестве которого выбирают элемент с максимальным ожидаемым содержанием в анализируемой пробе, и одного из определяемых элементов «Х», содержание которого изменяется от нуля до максимального ожидаемого содержания этого элемента в анализируемой пробе, в процессе измерений определяют интенсивность
20 аналитической линии элемента «А» в спектрах вторичного излучения образцов первой группы, интенсивности аналитических линий элементов «А» и «В» в спектрах вторичного излучения образцов второй группы, интенсивности аналитических линий элементов «С» и «Х» в спектрах вторичного излучения образцов третьей группы, а о составе образца судят по всей совокупности полученных данных.

25 Недостатком данного способа является необходимость приготовления и анализа большого количества стандартных образцов, около 300 сертифицированных стандартных образцов. Помимо этого, в приведенном способе учитывается лишь один из матричных эффектов – взаимное возбуждение элементов и не учитывается другие.

Известен способ изготовления стеклоизлучателей для рентгенофлуоресцентного
30 анализа горных пород (патент на изобретение RU 2098791, опубл. 10.12.1997 г.), включающий сплавление порошковой пробы с флюсом в массовом соотношении 1:2,56, причем флюс является механической смесью тетрабората лития и углекислого лития в молярном соотношении 1:2.

Недостатком данного способа является то что флюс состоит в том числе из
35 углекислого лития, который при температуре более 730°C разлагается с образованием окиси лития и углекислого газа. При температуре свыше 1000°C окись лития начинает возгоняться и оседать на внутренних поверхностях печи, что может привести к растворению футеровки. Помимо этого, выделяющийся углекислый газ может привести к выбросу анализируемого материала и флюса из тигля, что в свою очередь приведет
40 к искажению результатов измерений.

Известен способ подготовки проб твердого минерального топлива к
рентгенофлуоресцентному анализу (патент на изобретение RU 2766339, опубл. 15.03.2022 г.), принятый за прототип, включающий нагрев в тигле из благородных металлов или их сплавов смеси пробы и флюса, полученный расплав формируется с
45 охлаждением до комнатной температуры, при этом в качестве пробы используют твердое минеральное топливо, которое измельчают до размеров менее 100 мкм и помещают в тигель, на дно которого предварительно помещают флюс, в качестве которого используют смесь тетрабората и метабората лития в соотношении от 1:5 до

1:3, затем дополнительно вводят несмачивающую добавку бромида лития, в количестве 0,5% от общей массы пробы твердого минерального топлива и флюса, после чего тигель нагревают при температуре от 800 до 830°C в окислительной атмосфере и со скоростью нагрева от 10 до 20°C/мин и выдержкой до полного окисления углерода, далее
 5 дополнительно нагревают от 1000 до 1100°C с выдержкой от 2 до 5 мин и постоянным перемешиванием, после чего расплав выливают в платиновые изложницы, охлаждают до комнатной температуры.

Недостатком данного способа является то что при нагревании проб твердого минерального топлива из многих из них выделяются летучие органические соединения
 10 и при быстром нагреве до температуры 800°C, выделяется около 90% летучих соединений, что может привести к выбросу анализируемого материала и флюса из тигля, что в свою очередь приведет к искажению результатов измерений и растворению футеровки печи.

Техническим результатом является получение многокомпонентных образцов
 15 сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород, с заданной концентрацией, однородных по составу.

Технический результат достигается тем, что соотношение порошковой пробы сертифицированных стандартных образцов горных пород и флюса составляет от 1:20 до 1:5, в качестве жидких компонентов используют растворы ионов определяемых
 20 элементов в количестве, рассчитанном по формуле:

$$V = \frac{(C - C_0) \cdot m}{100 \cdot X}, \text{ мл}$$

где:

25 C – требуемая к получению концентрация элемента в получаемом образце сравнения, масс.%;

C_0 – концентрация элемента в порошковой пробе сертифицированных стандартных образцов горных пород, масс.%;

30 m – масса флюса и порошковой пробы сертифицированных стандартных образцов горных пород, г;

X – концентрация элемента в жидком компоненте, г/см³,

после этого тигель помещают в печь, нагревают до температуры кипения воды и выдерживают до полного удаления свободной влаги, далее производят постепенный
 35 нагрев тигля со скоростью 30°C/мин до температуры не менее 520°C и выдерживают до удаления гидратной влаги, затем температуру в печи повышают со скоростью 50°C/мин до температуры не менее 1050°C, перемешивают до растворения образца во флюсе, далее тигель извлекают из печи, расплав выливают в разогретые изложницы и охлаждают до комнатной температуры, после этого производят визуальный контроль полученных сплавленных дисков, а при обнаружении визуальных дефектов излучателей отправляют
 40 на переплавку.

Способ поясняется следующий фигурой:

45 **фиг. 1** – график термогравиметрического анализа и дифференциальная сканирующая калориметрия смеси сертифицированного стандартного образца горных пород, растворов ионов определяемых элементов и несмачивающей добавки и флюса.

Способ изготовления многокомпонентных образцов сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород осуществляется следующим образом. На дно платинового тигля размещается навеска флюса. Флюс представляет собой смесь тетрабората и метабората лития в равном массовом соотношении. Сверху шпателем

укладывается измельченная проба сертифицированного стандартного образца горных пород. Массовое соотношение пробы сертифицированного стандартного образца горных пород и флюса составляет от 1:20 до 1:5. Твердые компоненты перемешиваются при помощи лабораторного шейкера, в течение 2 минут. В полученную смесь дозатором вводят жидкие компоненты, в качестве которых используют растворы ионов определяемых элементов с известным значением концентрации и несмачивающую добавку, в качестве которой используют бромид лития в количестве 0,5% от общей массы пробы сертифицированного стандартного образца горных пород и флюса. Расчёт объема внесения жидкого компонента ионов определяемых элементов осуществляется по формуле:

$$V = \frac{(C - C_0) \cdot m}{100 \cdot X}, \text{ мл} \quad (1)$$

где: C – требуемая к получению концентрация элемента в получаемом образце сравнения, масс. %;

C_0 – концентрация элемента в порошковой пробе сертифицированных стандартных образцов горных пород, масс. %;

m – масса флюса и твердого стандартного образца, г;

X – концентрация элемента в жидком стандартном образце, г/см³.

При сплавлении обводненных образцов с флюсом требуется уделять особое внимание удалению влаги, поскольку быстрый нагрев пробы содержащей воду приведет к её закипанию, при этом проба и флюс могут попасть на футеровку печи. Это вызовет не только потерю анализируемого компонента и приведет к погрешности в измерениях, но может послужить причиной разрушения внутренних стенок печи, поскольку флюс будет их растворять. В начале проба помещается в печь, нагретую до кипения воды и выдерживается до полного удаления свободной влаги. После этого происходит постепенный нагрев тиглей со скоростью 30°С/мин до температуры не менее 520°С и выдерживание в течение времени, необходимого для удаления гидратной влаги, затем температуру в печи повышают со скоростью 50°С/мин до температуры не менее 1050°С, после расплавления при этой же температуре содержимое тигля перемешивается до растворения образца во флюсе, далее тигель с пробой извлекают из печи, расплав выливают в разогретые изложницы и полученные излучатели охлаждают в изложницах до комнатной температуры, после этого производится визуальный контроль полученных сплавленных дисков, а при обнаружении визуальных дефектов излучателей, например недорастворение пробы, растрескивание диска и т.п., они переплавляются.

Способ изготовления многокомпонентных образцов сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород поясняется следующими примерами.

Для подтверждения выбранной температурной программы для сплавления, был проведен термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия смеси сертифицированного стандартного образца горных пород, растворов ионов определяемых элементов и несмачивающей добавки и флюса и представлен на фиг. 1. Как видно из графика, окисление угля начинается при температуре 95°С начинается быстрое испарение свободной воды и продолжается до температуры не менее 200°С. Это видно как по потере массы образца, так и по протеканию эндотермической реакции связанной с испарением влаги. При температуре от 200 до 520°С также происходит эндотермическая реакция с потерей массы, вызванная разрушением кристаллогидратов и удалением связанной влаги. При температуре не менее 820°С начинается плавление метабората лития, а при температуре не менее 910°С

плавится тетраборат лития, эти процессы можно видеть по пикам на ДСК кривой. При температуре 1050°C процесс плавления полностью завершается, а сертифицированный стандартный образец полностью растворяется во флюсе. Таким образом, выбранная температурная программа позволяет медленно удалить влагу из сплавляемой смеси, без признаков выброса анализируемого материала и флюса, а также обеспечивает полное растворение сертифицированного стандартного образца горных пород во флюсе.

Пример № 1. Получение образцов сравнения при соотношении сертифицированный стандартный образец горных пород : флюс равным 1:5.

Порошковые пробы сертифицированных стандартных образцов горных пород СТ-2А, СГД-2А, СЧТ-3, СГ-3 и БИЛ-1 смешивались с флюсом в соотношении 1:5. Соотношение сертифицированных стандартных образцов горных пород и флюса было выбрано исходя из концентраций определяемых элементов. Исходя из диаметра изложниц 40 мм, была выбрана общая навеска 12 г, из которых 2 г – порошковая проба сертифицированного стандартного образца горной породы и 10 г – флюс. После перемешивания порошковых проб сертифицированного стандартного образца горных пород и флюса при помощи лабораторного шейкера ИКА Vortex Genius 3, к смеси дозатором приливались жидкие компоненты в виде растворов ионов фосфора, марганца, цинка и стронция, объем внесения которых был рассчитан по формуле 1. Аттестованная концентрация компонентов в порошковых пробах сертифицированных стандартных образцов горных пород, концентрации и объемы внесения растворов ионов определяемых элементов, а также требуемая концентрация в образце сравнения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Расчет объема внесения растворов ионов определяемых элементов

Сертифицированный стандартный образец горной породы	Элемент	Концентрация элементов в сертифицированном стандартном образце горной породы, %	Концентрация раствора ионов определяемых элементов, г/см ³	Объем внесения раствора ионов определяемых элементов, см ³	Требуемая концентрация в образце сравнения, %
СТ-2А	<i>P₂O₅</i>	0,17	0,1	0,516	0,60
	<i>MnO</i>	0,21	0,1	0,168	0,35
	<i>Zn</i>	0,0112	0,1	0,107	0,10
	<i>Sr</i>	0,0197	0,1	0,120	0,12
СГД-2А	<i>P₂O₅</i>	1,03	0,1	0,564	1,50
	<i>MnO</i>	0,167	0,1	0,160	0,30
	<i>Zn</i>	0,012	0,01	0,456	0,05
	<i>Sr</i>	0,224	0,01	0,912	0,30
СЧТ-3	<i>P₂O₅</i>	0,18	0,1	0,144	0,30
	<i>MnO</i>	0,079	0,1	0,145	0,20
	<i>Zn</i>	0,046	0,01	1,248	0,15
	<i>Sr</i>	0,011	0,01	1,068	0,10
СГ-3	<i>P₂O₅</i>	0,024	0,1	0,151	0,15
	<i>MnO</i>	0,12	0,1	0,156	0,25
	<i>Zn</i>	0,014	0,01	0,312	0,04
	<i>Sr</i>	0,0008	0,01	0,110	0,01
БИЛ-1	<i>P₂O₅</i>	0,345	0,1	0,186	0,50
	<i>MnO</i>	0,40	0,1	0,360	0,70
	<i>Zn</i>	0,0096	0,01	0,245	0,03
	<i>Sr</i>	0,0266	0,01	0,281	0,05

Также в тигли была внесена несмачивающая добавка 60 мг бромида лития, в виде водного раствора во избежание неполного выливания расплава в изложницу, а также

образования капель на стенках тигля при перемешивании расплава. Платиновый тигель вместе с изложницей помещался в систему сплавления SPEX SamplePrepKatanax X-300, нагретую до температуры кипения воды и выдерживался до полного удаления свободной влаги. После этого происходил постепенный нагрев тиглей со скоростью 30°С/мин. до температуры 520°С и выдерживался в течение 7 минут для удаления гидратной влаги. Затем температура в печи росла со скоростью 50°С/мин. до 1050°С и выдерживалась в течение 1 минуты при этой температуре, до расплавления флюса. Далее при этой температуре содержимое тигля перемешивалось в течение 5 минут. После этого температура повышалась на 50°С для дорастворения во флюсе всех труднорастворимых компонентов пробы, которые могли остаться, и чтобы получить перегретый расплав, увеличить его текучесть и сократить количество расплава, остающегося в тигле после выливания. Далее тигли с пробами извлекались из печи и расплав выливался в разогретые изложницы и охлаждался в них до комнатной температуры. После этого производился визуальный контроль полученных сплавленных дисков. Образец сравнения, представляющий собой гомогенный стеклянный диск далее анализировался на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Thermo Fisher Scientific ARL 9900. Результаты анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2. Установленная концентрация элементов в многокомпонентных образцах сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород

Сертифицированный стандартный образец горной породы, на основе которого был получен образец сравнения	Элемент	Требуемая концентрация в образце сравнения, %	Установленная концентрация в образце сравнения, %	Относительная погрешность анализа, %
СТ-2А	P_2O_5	0,600	0,588	2,00
	MnO	0,350	0,354	1,14
	Zn	0,100	0,098	2,00
	Sr	0,120	0,122	1,67
СГД-2А	P_2O_5	1,500	1,485	1,00
	MnO	0,300	0,296	1,33
	Zn	0,050	0,049	2,00
	Sr	0,300	0,285	5,00
СЧТ-3	P_2O_5	0,300	0,308	2,67
	MnO	0,200	0,187	6,50
	Zn	0,150	0,155	3,33
	Sr	0,100	0,096	4,00
СГ-3	P_2O_5	0,100	0,097	3,00
	MnO	0,250	0,256	2,40
	Zn	0,040	0,038	5,00
	Sr	0,010	0,009	10,00
БИЛ-1	P_2O_5	0,500	0,49	2,00
	MnO	0,700	0,716	2,29
	Zn	0,030	0,029	3,33
	Sr	0,050	0,051	2,00

Пример № 2. Получение образцов сравнения при соотношении сертифицированный стандартный образец горных пород : флюс равным 1:15

Порошковые пробы сертифицированных стандартных образцов горных пород СТ-2А, СГД-2А, СЧТ-3, СГ-3 и БИЛ-1 смешивались с флюсом в соотношении 1:15. Соотношение сертифицированных стандартных образцов горных пород и флюса было выбрано исходя из концентраций определяемых элементов. Исходя из диаметра изложниц 40 мм, была выбрана общая навеска 12 г, из которых 0,75 г – основной компонент в виде сертифицированного стандартного образца горной породы и 11,25

г – флюс. После перемешивания порошковой пробы сертифицированного стандартного образца горной породы и флюса при помощи лабораторного шейкера IKA Vortex Genius 3, к смеси дозатором приливались жидкие компоненты в виде растворов ионов магния, калия, натрия, титана и марганца, объем внесения которых был рассчитан по формуле 1. Аттестованная концентрация компонентов в порошковой пробе сертифицированного стандартного образца горной породы, концентрация и объем внесения растворов ионов определяемых элементов, а также требуемая концентрация в образце сравнения представлены в таблице 3.

Таблица 3. Расчет объема внесения растворов ионов определяемых элементов

Сертифицированный стандартный образец горной породы	Элемент	Концентрация элементов в сертифицированном стандартном образце горной породы, %	Концентрация раствора ионов определяемых элементов, г/см ³	Объем внесения раствора ионов определяемых элементов, см ³	Требуемая концентрация в образце сравнения, %
СТ-2А	<i>MgO</i>	7,51	0,5	0,118	8,00
	<i>K₂O</i>	0,46	0,5	0,970	4,50
	<i>Na₂O</i>	2,32	0,5	0,211	3,20
	<i>TiO₂</i>	1,59	0,5	0,146	2,20
	<i>MnO</i>	0,21	0,1	0,228	0,40
СГД-2А	<i>MgO</i>	6,81	0,5	0,118	7,30
	<i>Na₂O</i>	2,72	0,1	0,336	3,00
	<i>TiO₂</i>	1,72	0,5	0,115	2,20
	<i>MnO</i>	0,167	0,1	0,160	0,30
СЧТ-3	<i>MgO</i>	0,95	0,5	0,132	1,50
	<i>K₂O</i>	2,42	0,5	0,139	3,00
	<i>Na₂O</i>	0,81	0,1	0,468	1,20
	<i>TiO₂</i>	0,74	0,5	0,110	1,20
	<i>MnO</i>	0,079	0,1	0,145	0,20
СГ-3	<i>MgO</i>	0,10	0,1	0,120	0,20
	<i>K₂O</i>	4,64	0,5	0,206	5,50
	<i>Na₂O</i>	4,24	0,5	0,182	5,00
	<i>TiO₂</i>	0,26	0,1	0,288	0,50
	<i>MnO</i>	0,12	0,1	0,216	0,30
БИЛ-1	<i>MgO</i>	2,00	0,5	0,240	3,00
	<i>K₂O</i>	2,21	0,5	0,190	3,00
	<i>Na₂O</i>	1,96	0,5	0,130	2,50
	<i>TiO₂</i>	0,69	0,1	0,372	1,00
	<i>MnO</i>	0,40	0,1	0,240	0,60

Также в тигель была внесена несмачивающая добавка 60 мг бромида лития, в виде водного раствора во избежание неполного выливания расплава в изложницу, а также образования капель на стенках тигля при перемешивании расплава. Платиновый тигель вместе с изложницей помещался в систему сплавления SPEX SamplePrepKatanax X-300, нагретую до температуры кипения воды и выдерживалась до полного удаления свободной влаги. После этого происходил постепенный нагрев тиглей со скоростью 30°С/мин до температуры 520°С и выдерживался в течение 7 минут для удаления гидратной влаги. Затем температура в печи росла со скоростью 50°С/мин до 1050°С и выдерживалась в течение 1 минуты при этой температуре, до расплавления флюса. Далее при этой температуре содержимое тигля перемешивалось в течение 5 минут. После этого температура повышалась на 50°С для дорастворения во флюсе всех труднорастворимых компонентов пробы, которые могли остаться, и чтобы получить перегретый расплав, увеличить его текучесть и сократить количество расплава,

остающегося в тигле после выливания. Далее тигли с пробой извлекались из печи и расплав выливался в разогретые изложницы и охлаждался в них до комнатной температуры. После этого производился визуальный контроль полученных сплавленных дисков. Образец сравнения, представляющий собой гомогенный стеклянный диск далее анализировался на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Thermo Fisher Scientific ARL 9900. Результаты анализа приведены в таблице 4.

Таблица 4. Установленная концентрация элементов в многокомпонентных образцах сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород

Сертифицированный стандартный образец горной породы, на основе которого был получен образец сравнения	Элемент	Требуемая концентрация в образце сравнения, %	Установленная концентрация в образце сравнения, %	Относительная погрешность анализа, %
СТ-2А	<i>MgO</i>	8,000	7,997	0,04
	<i>K₂O</i>	4,500	4,529	0,64
	<i>Na₂O</i>	3,200	3,183	0,53
	<i>TiO₂</i>	2,200	2,217	0,77
	<i>MnO</i>	0,400	0,405	1,25
СГД-2А	<i>MgO</i>	7,300	7,292	0,11
	<i>K₂O</i>	4,000	3,927	1,83
	<i>Na₂O</i>	3,000	3,025	0,83
	<i>TiO₂</i>	2,200	2,195	0,23
	<i>MnO</i>	0,300	0,303	1,00
СЧТ-3	<i>MgO</i>	1,500	1,491	0,60
	<i>K₂O</i>	3,000	2,964	1,20
	<i>Na₂O</i>	1,200	1,222	1,83
	<i>TiO₂</i>	1,200	1,192	0,67
	<i>MnO</i>	0,200	0,201	0,50
СГ-3	<i>MgO</i>	0,200	0,204	2,00
	<i>K₂O</i>	5,500	5,471	0,53
	<i>Na₂O</i>	5,000	4,905	1,90
	<i>TiO₂</i>	0,500	0,493	1,40
	<i>MnO</i>	0,300	0,304	1,33
БИЛ-1	<i>MgO</i>	3,000	2,989	0,37
	<i>K₂O</i>	3,000	3,033	1,10
	<i>Na₂O</i>	2,500	2,526	1,04
	<i>TiO₂</i>	1,000	0,988	1,20
	<i>MnO</i>	0,600	0,594	1,00

Пример № 3. Получение образцов сравнения при соотношении сертифицированный стандартный образец горных пород : флюс равным 1:20

Порошковые пробы сертифицированных стандартных образцов горных пород СТ-2А, СГД-2А, СЧТ-3, СГ-3 и БИЛ-1 смешивались с флюсом в соотношении 1:20.

Соотношение сертифицированных стандартных образцов горных пород и флюса было выбрано исходя из концентрации определяемых элементов. Исходя из диаметра изложниц 40 мм, была выбрана общая навеска 12 г, из которых 0,5714 г – основной компонент в виде сертифицированного стандартного образца горных пород и 11,4286 г – флюс. После перемешивания порошковой пробы сертифицированного стандартного образца горной породы и флюса при помощи лабораторного шейкера ИКА Vortex Genius 3, к смеси дозатором приливались жидкие компоненты в виде растворов ионов алюминия, железа, кальция, калия, натрия и титана, объем внесения которых был рассчитан по формуле 1. Аттестованные концентрации компонентов в порошковых

пробах сертифицированных стандартных образцов горных пород, концентрация и объем внесения растворов ионов определяемых элементов, а также требуемая концентрация в образцах сравнения представлены в таблице 5.

Таблица 5. Расчет объема внесения растворов ионов определяемых элементов

5

Сертифицированный стандартный образец горной породы	Элемент	Концентрация элементов в сертифицированном стандартном образце горной породы, %	Концентрация раствора ионов определяемых элементов, г/см ³	Объем внесения раствора ионов определяемых элементов, см ³	Требуемая концентрация в образце сравнения, %
СТ-2А	Al_2O_3	14,63	0,5	0,569	17,00
	Fe_2O_3	14,62	0,5	1,051	19,00
	CaO	10,42	0,5	0,739	13,50
	K_2O	0,46	0,5	0,178	1,20
	Na_2O	2,32	0,5	0,187	3,10
	TiO_2	1,59	0,5	0,146	2,20
СГД-2А	Al_2O_3	14,93	0,5	0,737	18,00
	Fe_2O_3	11,33	0,5	0,881	15,00
	CaO	10,68	0,5	0,557	13,00
	K_2O	3,09	0,5	0,458	5,00
	Na_2O	2,72	0,5	0,283	3,90
	TiO_2	1,72	0,5	0,307	3,00
СЧТ-3	Al_2O_3	9,81	0,5	0,766	13,00
	Fe_2O_3	3,48	0,5	0,365	5,00
	CaO	1,60	0,5	0,216	2,50
	K_2O	2,42	0,5	0,139	3,00
	Na_2O	0,81	0,5	0,166	1,50
	TiO_2	0,74	0,5	0,110	1,20
СГ-3	Al_2O_3	10,64	0,5	0,662	13,40
	Fe_2O_3	4,50	0,5	0,600	7,00
	CaO	0,32	0,5	0,115	0,80
	K_2O	4,64	0,5	0,326	6,00
	Na_2O	4,24	0,5	0,398	5,90
	TiO_2	0,26	0,5	0,226	1,20
БИЛ-1	Al_2O_3	13,57	1,0	0,772	20,00
	Fe_2O_3	7,02	1,0	0,742	13,20
	CaO	1,85	0,5	0,228	2,80
	K_2O	2,21	0,5	0,310	3,50
	Na_2O	1,96	0,5	0,250	3,00
	TiO_2	0,69	0,5	0,146	1,30

Также в тигли была внесена несмачивающая добавка 60 мг бромида лития, в виде водного раствора во избежание неполного выливания расплава в изложницу, а также образования капель на стенках тигля при перемешивании расплава. Платиновый тигель вместе с изложницей помещался в систему сплавления SPEX SamplePrepKatanax X-300, нагретую до температуры кипения воды и выдерживалась до полного удаления свободной влаги. После этого происходил постепенный нагрев тиглей со скоростью 30°С/мин до температуры 520°С и выдерживался в течение 7 минут для удаления гидратной влаги. Затем температура в печи росла со скоростью 50°С/мин до 1050°С и выдерживалась в течение 1 минуты при этой температуре, до расплавления флюса. Далее при этой температуре содержимое тигля перемешивалось в течение 5 минут. После этого температура повышалась на 50°С для дорастворения во флюсе всех

труднорастворимых компонентов пробы, которые могли остаться, и чтобы получить перегретый расплав, увеличить его текучесть и сократить количество расплава, остающегося в тигле после выливания. Далее тигли с пробой извлекались из печи и расплав выливался в разогретые изложницы и охлаждался в них до комнатной температуры. После этого производился визуальный контроль полученных сплавленных дисков. Образец сравнения, представляющий собой гомогенный стеклянный диск, далее анализировался на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Thermo Fisher Scientific ARL 9900. Результаты анализа приведены в таблице 6.

Таблица 6. Установленная концентрация элементов в многокомпонентных образцах сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород

Сертифицированный стандартный образец горной породы, на основе которого был получен образец сравнения	Элемент	Требуемая концентрация в образце сравнения, %	Установленная концентрация в образце сравнения, %	Относительная погрешность анализа, %
СТ-2А	Al_2O_3	17,00	17,13	0,76
	Fe_2O_3	19,00	19,32	1,68
	CaO	13,50	13,47	0,22
	K_2O	1,20	1,189	0,92
	Na_2O	3,10	3,059	1,32
	TiO_2	2,20	2,194	0,27
СГД-2А	Al_2O_3	18,00	18,32	1,78
	Fe_2O_3	15,00	15,28	1,87
	CaO	13,00	13,12	0,92
	K_2O	5,00	5,033	0,66
	Na_2O	3,90	3,897	0,08
	TiO_2	3,00	2,963	1,23
СЧТ-3	Al_2O_3	13,00	12,87	1,00
	Fe_2O_3	5,00	5,067	1,34
	CaO	2,50	2,531	1,24
	K_2O	3,00	3,027	0,90
	Na_2O	1,50	1,523	1,53
	TiO_2	1,20	1,197	0,25
СГ-3	Al_2O_3	13,40	13,24	1,19
	Fe_2O_3	7,00	7,089	1,27
	CaO	0,80	0,789	1,38
	K_2O	6,00	5,992	0,13
	Na_2O	5,90	5,995	1,61
	TiO_2	1,20	1,206	0,50
БИЛ-1	Al_2O_3	20,00	19,72	1,40
	Fe_2O_3	13,20	13,16	0,30
	CaO	2,80	2,820	0,71
	K_2O	3,50	3,521	0,60
	Na_2O	3,00	3,051	1,70
	TiO_2	1,30	1,298	0,15

Пример № 4. Получение образцов сравнения при соотношении сертифицированный стандартный образец горных пород : флюс равным 1 : 7.

Порошковые пробы сертифицированных стандартных образцов горных пород СТ-2А, СГД-2А, СЧТ-3, СГ-3 и БИЛ-1 смешивались с флюсом в соотношении 1 : 7.

Соотношение порошковой пробы сертифицированного стандартного образца горной

породы и флюса было выбрано исходя из концентрации определяемых элементов. Исходя из диаметра изложниц 40 мм, была выбрана общая навеска 12 г, из которых 1,5 г – основной компонент в виде сертифицированного стандартного образца горной породы и 10,5 г – флюс. После перемешивания порошковой пробы сертифицированного стандартного образца горной породы и флюса при помощи лабораторного шейкера ИКА Vortex Genius 3, к смеси дозатором приливались жидкие компоненты в виде растворов ионов хрома, свинца, циркония и цинка, объем внесения которых был рассчитан по формуле 1. Аттестованная концентрация компонентов в порошковой пробе сертифицированного стандартного образца горной породы, концентрация и объем внесения растворов ионов определяемых элементов, а также требуемая концентрация в образце сравнения представлены в таблице 7.

Таблица 7. Расчет объема внесения растворов ионов определяемых элементов

Сертифицированный стандартный образец горной породы	Элемент	Концентрация элементов в сертифицированном стандартном образце горной породы, %	Концентрация раствора ионов определяемых элементов, г/см ³	Объем внесения раствора ионов определяемых элементов, см ³	Требуемая концентрация в образце сравнения, %
СТ-2А	Cr	0,0213	0,01	0,344	0,050
	Pb	0,0003	0,005	0,113	0,005
	Zr	0,0125	0,005	0,180	0,020
	Zn	0,0112	0,01	0,166	0,025
СГД-2А	Cr	0,0058	0,01	0,110	0,015
	Pb	0,0015	0,01	0,102	0,010
	Zr	0,0219	0,01	0,157	0,035
	Zn	0,0120	0,005	0,192	0,020
СЧТ-3	Cr	0,0083	0,01	0,140	0,020
	Pb	0,026	0,01	0,288	0,050
	Zr	0,047	0,01	0,636	0,100
	Zn	0,046	0,01	0,648	0,100
СГ-3	Cr	0,0031	0,01	0,143	0,015
	Pb	0,0010	0,01	0,108	0,010
	Zr	0,047	0,01	0,636	0,100
	Zn	0,014	0,01	0,432	0,050
БИЛ-1	Cr	0,0066	0,005	0,082	0,010
	Pb	0,0021	0,01	0,215	0,020
	Zr	0,0156	0,01	0,233	0,035
	Zn	0,0096	0,01	0,125	0,020

Также в тигель была внесена несмачивающая добавка 60 мг бромида лития, в виде водного раствора во избежание неполного выливания расплава в изложницу, а также образования капель на стенках тигля при перемешивании расплава. Платиновый тигель вместе с изложницей помещался в систему сплавления SPEX SamplePrep Katanax X-300, нагретую до температуры кипения воды и выдерживалась до полного удаления свободной влаги. После этого происходил постепенный нагрев тиглей со скоростью 30°С/мин до температуры 520°С и выдерживался в течение 7 минут для удаления гидратной влаги. Затем температура в печи росла со скоростью 50°С/мин до 1050°С и выдерживалась в течение 1 минуты при этой температуре, до расплавления флюса. Далее при этой температуре содержимое тигля перемешивалось в течение 5 минут. После этого температура повышалась на 50°С для дорастворения во флюсе всех труднорастворимых компонентов пробы, которые могли остаться, и чтобы получить перегретый расплав, увеличить его текучесть и сократить количество расплава, остающегося в тигле после выливания. Далее тигли с пробой извлекались из печи и расплав выливался в разогретые изложницы и охлаждался в них до комнатной

температуры. После этого производился визуальный контроль полученных сплавленных дисков. Образец сравнения, представляющий собой гомогенный стеклянный диск далее анализировался на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Thermo Fisher Scientific ARL 9900. Результаты анализа приведены в таблице 8.

5 Таблица 8. Установленная концентрация элементов в многокомпонентных образцах сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород

	Сертифицированный стандартный образец горной породы, на основе которого был получен образец сравнения	Элемент	Требуемая концентрация в образце сравнения, %	Установленная концентрация в образце сравнения, %	Относительная погрешность анализа, %
10	СТ-2А	Cr	0,050	0,0509	1,80
		Pb	0,005	0,0051	2,00
		Zr	0,020	0,0201	0,50
		Zn	0,025	0,0242	3,20
15	СГД-2А	Cr	0,015	0,0151	0,67
		Pb	0,010	0,0101	1,00
		Zr	0,035	0,0355	1,43
		Zn	0,020	0,0202	1,00
20	СЧТ-3	Cr	0,020	0,02	0,00
		Pb	0,050	0,0496	0,80
		Zr	0,100	0,0983	1,70
		Zn	0,100	0,1040	4,00
20	СГ-3	Cr	0,015	0,0149	0,67
		Pb	0,010	0,0098	2,00
		Zr	0,100	0,0983	1,70
		Zn	0,050	0,0495	1,00
25	БИЛ-1	Cr	0,010	0,0101	1,00
		Pb	0,020	0,0197	1,50
		Zr	0,035	0,0359	2,57
		Zn	0,020	0,0203	1,50

Пример № 5. Получение образцов сравнения при соотношении сертифицированный стандартный образец горных пород : флюс равным 1 : 10.

30 Порошковые пробы сертифицированных стандартных образцов горных пород СТ-2А, СГД-2А, СЧТ-3, СГ-3 и БИЛ-1 смешивались с флюсом в соотношении 1 : 10. Соотношение порошковой пробы сертифицированного стандартного образца горной породы и флюса было выбрано исходя из концентрации определяемых элементов. Исходя из диаметра изложниц 40 мм, была выбрана общая навеска 12 г, из которых

35 1,0909 г – основной компонент в виде сертифицированного стандартного образца горной породы и 10,9091 г – флюс. После перемешивания порошковой пробы сертифицированного стандартного образца горной породы и флюса при помощи лабораторного шейкера IKA Vortex Genius 3, к смеси дозатором приливались жидкие компоненты в виде растворов ионов титана, марганца, кальция, фосфора, бария,

40 стронция, ванадия и циркония, объем внесения которых был рассчитан по формуле 1. Аттестованная концентрация компонентов в порошковой пробе сертифицированного стандартного образца горной породы, концентрация и объем внесения растворов ионов определяемых элементов, а также требуемая концентрация в образце сравнения представлены в таблице 9.

45 Таблица 9. Расчет объема внесения растворов ионов определяемых элементов

Сертифицированный стандартный образец горной породы	Элемент	Концентрация элементов в сертифицированном стандартном образце горной породы, %	Концентрация раствора ионов определяемых элементов, г/см ³	Объем внесения раствора ионов определяемых элементов, см ³	Требуемая концентрация в образце сравнения, %
---	---------	---	---	---	---

5	СТ-2А	<i>TiO₂</i>	1,59	0,5	0,338	3
		<i>MnO</i>	0,21	0,1	0,348	0,5
		<i>CaO</i>	10,42	0,5	0,379	12
		<i>P₂O₅</i>	0,17	0,1	0,156	0,3
		<i>Ba</i>	0,0227	0,05	0,186	0,1
		<i>Sr</i>	0,0197	0,05	0,193	0,1
		<i>V</i>	0,0315	0,05	0,164	0,1
		<i>Zr</i>	0,0125	0,01	0,450	0,05
10	СГД-2А	<i>TiO₂</i>	1,72	0,5	0,187	2,5
		<i>MnO</i>	0,167	0,1	0,400	0,5
		<i>CaO</i>	10,68	1	0,518	15
		<i>P₂O₅</i>	1,03	0,5	0,233	2
		<i>Ba</i>	0,152	0,1	0,178	0,3
		<i>Sr</i>	0,224	0,1	0,331	0,5
		<i>V</i>	0,0250	0,05	0,180	0,1
		<i>Zr</i>	0,0219	0,01	0,337	0,05
15	СЧТ-3	<i>TiO₂</i>	0,74	0,5	0,182	1,5
		<i>MnO</i>	0,079	0,1	0,265	0,3
		<i>CaO</i>	1,60	0,5	0,168	2,3
		<i>P₂O₅</i>	0,18	0,1	0,264	0,4
		<i>Ba</i>	0,050	0,05	0,240	0,15
		<i>Sr</i>	0,011	0,05	0,118	0,06
		<i>V</i>	0,0072	0,01	0,274	0,03
		<i>Zr</i>	0,047	0,05	0,127	0,1
20	СГ-3	<i>TiO₂</i>	0,26	0,1	0,288	0,5
		<i>MnO</i>	0,120	0,1	0,156	0,25
		<i>CaO</i>	0,32	0,1	0,336	0,6
		<i>P₂O₅</i>	0,024	0,01	0,312	0,05
		<i>Ba</i>	0,009	0,01	0,192	0,025
		<i>Sr</i>	0,0008	0,001	0,204	0,0025
		<i>V</i>	0,0006	0,001	0,108	0,0015
		<i>Zr</i>	0,047	0,05	0,127	0,1
25	БИЛ-1	<i>TiO₂</i>	0,69	0,5	0,146	1,3
		<i>MnO</i>	0,40	0,1	0,300	0,65
		<i>CaO</i>	1,85	0,5	0,084	2,2
		<i>P₂O₅</i>	0,345	0,1	0,426	0,7
		<i>Ba</i>	0,071	0,05	0,334	0,21
		<i>Sr</i>	0,0266	0,01	0,401	0,06
		<i>V</i>	0,011	0,01	0,168	0,025
		<i>Zr</i>	0,0156	0,01	0,173	0,03
30	БИЛ-1	<i>TiO₂</i>	0,69	0,5	0,146	1,3
		<i>MnO</i>	0,40	0,1	0,300	0,65
		<i>CaO</i>	1,85	0,5	0,084	2,2
		<i>P₂O₅</i>	0,345	0,1	0,426	0,7
		<i>Ba</i>	0,071	0,05	0,334	0,21
		<i>Sr</i>	0,0266	0,01	0,401	0,06
		<i>V</i>	0,011	0,01	0,168	0,025
		<i>Zr</i>	0,0156	0,01	0,173	0,03
35	БИЛ-1	<i>TiO₂</i>	0,69	0,5	0,146	1,3
		<i>MnO</i>	0,40	0,1	0,300	0,65
		<i>CaO</i>	1,85	0,5	0,084	2,2
		<i>P₂O₅</i>	0,345	0,1	0,426	0,7
		<i>Ba</i>	0,071	0,05	0,334	0,21
		<i>Sr</i>	0,0266	0,01	0,401	0,06
		<i>V</i>	0,011	0,01	0,168	0,025
		<i>Zr</i>	0,0156	0,01	0,173	0,03

Также в тигель была внесена несмачивающая добавка 60 мг бромида лития, в виде водного раствора во избежание неполного выливания расплава в изложницу, а также образования капель на стенках тигля при перемешивании расплава. Платиновый тигель вместе с изложницей помещался в систему сплавления SPEX SamplePrepKatanax X-300, нагретую до температуры кипения воды и выдерживалась до полного удаления свободной влаги. После этого происходил постепенный нагрев тиглей со скоростью 30°С/мин до температуры 520°С и выдерживался в течение 7 минут для удаления гидратной влаги. Затем температура в печи росла со скоростью 50°С/мин до 1050°С и выдерживалась в течение 1 минуты при этой температуре, до расплавления флюса. Далее при этой температуре содержимое тигля перемешивалось в течение 5 минут. После этого температура повышалась на 50°С для дорастворения во флюсе всех труднорастворимых компонентов пробы, которые могли остаться, и чтобы получить

перегретый расплав, увеличить его текучесть и сократить количество расплава, остающегося в тигле после выливания. Далее тигли с пробой извлекались из печи, и расплав выливался в разогретые изложницы и охлаждался в них до комнатной температуры. После этого производился визуальный контроль полученных сплавленных дисков. Образец сравнения, представляющий собой гомогенный стеклянный диск далее анализировался на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Thermo Fisher Scientific ARL 9900. Результаты анализа приведены в таблице 10.

Таблица 10. Установленная концентрация элементов в многокомпонентных образцах сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород

Сертифицированный стандартный образец горной породы, на основе которого был получен образец сравнения	Элемент	Требуемая концентрация в образце сравнения, %	Установленная концентрация в образце сравнения, %	Относительная погрешность анализа, %
СТ-2А	<i>TiO₂</i>	3,000	2,967	1,10
	<i>MnO</i>	0,5000	0,4951	0,98
	<i>CaO</i>	12,000	11,940	0,50
	<i>P₂O₅</i>	0,3000	0,3094	3,13
	<i>Ba</i>	0,1000	0,0973	2,70
	<i>Sr</i>	0,1000	0,1010	1,00
	<i>V</i>	0,1000	0,1022	2,20
	<i>Zr</i>	0,0500	0,0511	2,20
СГД-2А	<i>TiO₂</i>	2,500	2,554	2,16
	<i>MnO</i>	0,5000	0,5018	0,36
	<i>CaO</i>	15,000	14,840	1,07
	<i>P₂O₅</i>	2,000	2,026	1,30
	<i>Ba</i>	0,3000	0,3060	2,00
	<i>Sr</i>	0,5000	0,5050	1,00
	<i>V</i>	0,1000	0,1010	1,00
	<i>Zr</i>	0,0500	0,0490	2,00
СЧТ-3	<i>TiO₂</i>	1,500	1,475	1,67
	<i>MnO</i>	0,3000	0,3107	3,57
	<i>CaO</i>	2,300	2,344	1,91
	<i>P₂O₅</i>	0,4000	0,4020	0,50
	<i>Ba</i>	0,1500	0,1520	1,33
	<i>Sr</i>	0,0600	0,0590	1,67
	<i>V</i>	0,0300	0,0287	4,33
	<i>Zr</i>	0,1000	0,1010	1,00
СГ-3	<i>TiO₂</i>	0,5000	0,4940	1,20
	<i>MnO</i>	0,2500	0,2510	0,40
	<i>CaO</i>	0,6000	0,6080	1,33
	<i>P₂O₅</i>	0,0500	0,0500	0,00
	<i>Ba</i>	0,0250	0,0250	0,00
	<i>Sr</i>	0,0025	0,0024	4,00
	<i>V</i>	0,0015	0,0015	0,00
	<i>Zr</i>	0,1000	0,0990	1,00
БИЛ-1	<i>TiO₂</i>	1,300	1,287	1,00
	<i>MnO</i>	0,6500	0,6420	1,23
	<i>CaO</i>	2,200	2,211	0,50
	<i>P₂O₅</i>	0,7000	0,6910	1,29
	<i>Ba</i>	0,2100	0,2130	1,43
	<i>Sr</i>	0,0600	0,0592	1,33
	<i>V</i>	0,0250	0,0258	3,20
	<i>Zr</i>	0,0300	0,0298	0,67

Способ изготовления многокомпонентных образцов сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород позволяет получить многокомпонентные образцы сравнения для калибровки рентгенофлуоресцентных спектрометров при анализе горных пород для обеспечения широкого диапазона определяемых концентраций за счет добавления определенного количества растворов ионов определяемых элементов к сертифицированным стандартным образцам горных пород и дальнейшего медленного нагревания, препятствующего быстрому испарению влаги. Сплавление образца с флюсом позволяет получить однородный по составу образец с заданной концентрацией определяемого элемента.

10

(57) Формула изобретения

Способ изготовления многокомпонентных образцов сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород, включающий сплавление в тигле из благородных металлов порошковой пробы сертифицированных стандартных образцов горных пород с флюсом, в качестве которого используют смесь тетрабората и метабората лития, предварительно помещенного на дно тигля, введение жидких компонентов и несмачивающей добавки, в качестве которой используют бромид лития в количестве 0,5% от общей массы порошковой пробы сертифицированного стандартного образца горных пород и флюса, отличающийся тем, что соотношение порошковой пробы сертифицированных стандартных образцов горных пород и флюса составляет от 1:20 до 1:5, в качестве жидких компонентов используют растворы ионов определяемых элементов в количестве, рассчитанном по формуле:

15

$$V = \frac{(C - C_0) \cdot m}{100 \cdot X}, \text{ мл}$$

25

где:

C – требуемая к получению концентрация элемента в получаемом образце сравнения, масс.%;

C_0 – концентрация элемента в порошковой пробе сертифицированных стандартных образцов горных пород, масс.%;

30

m – масса флюса и порошковой пробы сертифицированных стандартных образцов горных пород, г;

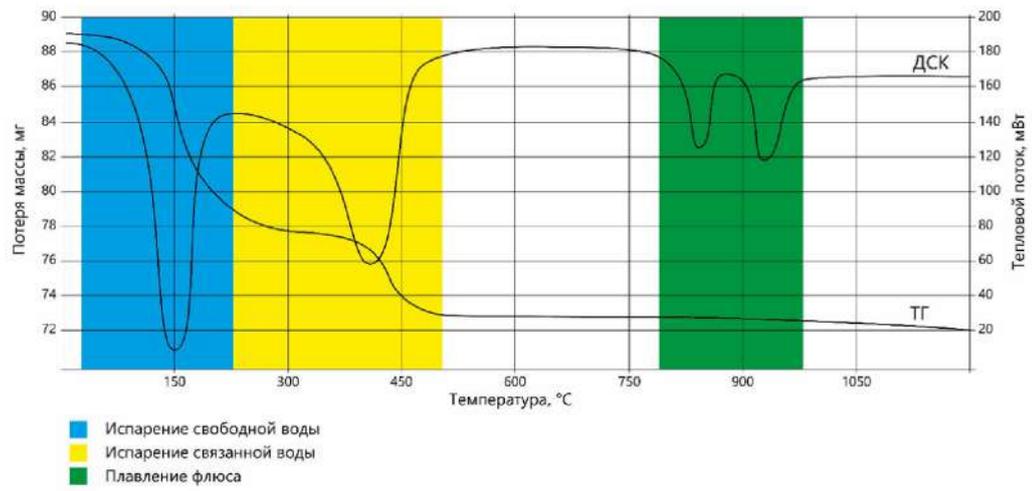
X – концентрация элемента в жидком компоненте, г/см³,

35

после этого тигель помещают в печь, нагревают до температуры кипения воды и выдерживают до полного удаления свободной влаги, далее производят постепенный нагрев тигля со скоростью 30°C/мин до температуры не менее 520°C и выдерживают до удаления гидратной влаги, затем температуру в печи повышают со скоростью 50°C/мин до температуры не менее 1050°C, перемешивают до растворения образца во флюсе, далее тигель извлекают из печи, расплав выливают в разогретые изложницы и охлаждают до комнатной температуры, после этого производят визуальный контроль полученных сплавленных дисков, а при обнаружении визуальных дефектов излучателей отправляют на переплавку.

40

45



Фиг. 1