

УДК 543.427.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТНОШЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ И ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.В. Гармай*, К.В. Осколок, О.В. Моногарова

(кафедра аналитической химии; *e-mail: andrew-garmay@yandex.ru)

Предложен способ рентгенофлуоресцентного анализа, основанный на использовании отношения интенсивностей спектральных линий. Способ включает проведение расчетов для построения градуировочных зависимостей, что позволяет использовать небольшое количество образцов сравнения или проводить в случае необходимости безэталонный анализ. Параметры градуировочных зависимостей линейно зависят от концентраций мешающих элементов, что позволяет упростить учет их влияния. Для распространения разработанного подхода на объекты, содержащие значительное количество недетектируемых легких элементов, предложено использовать зависимость отношения интенсивностей характеристического излучения анода рентгеновской трубки, когерентно и некогерентно рассеянного пробой, от суммарного содержания этих элементов. Адекватность способа продемонстрирована при проведении анализа стандартных образцов стали, металлической стружки и железорудного сырья.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, относительная интенсивность, металлические сплавы, оксидные материалы.

Рентгенофлуоресцентный (РФ) метод анализа (РФА) – один из самых востребованных в современной промышленности, поскольку дает возможность проводить одновременный многоэлементный анализ сложных твердофазных объектов без длительной и трудоемкой пробоподготовки. Одной из главных трудностей являются сильные матричные эффекты, на нивелирование которых и направлено большинство разработанных способов проведения анализа [1–6]. Существуют два крайних подхода к решению данной задачи: построение эмпирических регрессионных моделей с помощью большого числа образцов сравнения (ОС) и теоретический учет матричных эффектов [1, 3]. На практике чаще используют полуэмпирические способы.

Использование ОС не позволяет решить такие проблемы, как учет морфологии анализируемой пробы и различных факторов, неконтролируемым образом изменяющихся от одного измерения к другому (например, интенсивность излучения рентгеновской трубки (РТ)) [7]. В этих случаях преимущество имеют способы внутреннего стандарта, к которым относятся способ стандарта-фона (ССФ) [2, 8], предложенный Н.П. Ильиным «альтернативный» РФА [9] и развитый Б.Д. Ка-

лининым способ теоретических поправок (СТП) с относительной интенсивностью [6]. Однако для анализа многоэлементных проб ССФ требует довольно большого числа ОС, что ограничивает область его применимости. «Альтернативный» РФА предполагает предварительное определение коэффициентов пропорциональности между отношениями интенсивностей линий элементов и отношениями значений их концентрации по образцам, представляющим собой тонкие слои исследуемых материалов на шлифах. Однако в этом случае могут возникнуть трудности при анализе объектов сложной формы, например толстой металлической стружки или порошкообразных проб. СТП с относительной интенсивностью [6] позволяет получать результаты высокой точности, требует минимального числа ОС, но его применение ограничено анализом образцов при не сильно выраженном межэлементном влиянии и сравнительно небольших отличиях от образцов сравнения. В более общем случае необходимо использование сложных громоздких формул с большим числом параметров [10].

Отдельную проблему представляет анализ образцов, содержащих значительное число недетектируемых легких элементов (НЭ), т.е. элементов

первого, второго, а часто и третьего периодов периодической системы. Для ее решения предложен ряд подходов [8, 11–13]. Так, А.В. Бахтиаров [8] предложил строить на основании ССФ регрессионные уравнения, связывающие концентрацию определяемых элементов с интенсивностью аналитических линий этих и других элементов и интенсивностью некогерентно рассеянного пробой характеристического излучения анода РТ, взятыми в первой и второй степени. Такой подход позволяет проводить определение практически в любых матрицах. Необходимое число уравнений и ОС меньше, чем в традиционных способах с использованием уравнений связи. Однако в таких уравнениях может содержаться большое число коррелированных переменных, что обусловит их нестабильность [14]. Предложены также подходы, основанные на СТП [11, 12]. Один из способов предполагает оценку общего содержания детектируемых элементов с помощью регрессионного уравнения, связывающего его с интенсивностью аналитических линий [12]. Второй способ заключается в оценке поглощающей способности пробы по отношению интенсивности некогерентно рассеянного ей характеристического излучения анода РТ к интенсивности этого излучения, рассеянного образцом сравнения [11]. Оба способа обеспечивают приемлемую точность анализа, но ограничены образцами, близкими по составу к ОС. Известен способ фундаментальных параметров с применением интенсивности рассеянного пробой первичного излучения [13], однако границы его применимости не оговариваются [14]. Кроме того, в этом случае необходим учет морфологии пробы, например размера ее частиц.

Ранее нами был предложен вариант развития подхода Н.П. Ильина, позволяющий распространить его на массивные объекты [7]. Способ включал использование рассчитанных зависимостей отношения интенсивностей РФ-излучения определяемых элементов от отношения значений их концентрации с учетом влияния всех обнаруженных элементов. Вычисления проводили методом итераций, на каждом этапе зависимости рассчитывали заново с учетом уточненных значений концентрации. Такой подход позволяет проводить учет матричных эффектов в широком интервале концентраций определяемых элементов с использованием минимального числа ОС.

Цель настоящей работы – развитие данного способа для дальнейшего упрощения алгоритма анализа и включения возможности учета НЭ. В качестве объектов анализа было решено исполь-

зовать металлические сплавы и оксидные материалы, поскольку с такими объектами приходится наиболее часто сталкиваться в практике РФА.

Теоретическая часть

Зависимость отношения интенсивностей (I_i/I_j) РФ-излучения элементов от отношения значений их концентрации (C_i/C_j) линейны в широком интервале изменения последних [7, 9]. Ранее этому было дано теоретическое обоснование [7]. Таким образом,

$$\frac{I_i}{I_j} = I_{i/j} = a \cdot \frac{C_i}{C_j} + b, \quad (1)$$

где a и b – параметры, рассчитываемые с использованием фундаментального уравнения Блохина–Шермана [15]. Было показано, что на a и b сильное влияние оказывает элементный состав образцов и материал анода РТ; менее значимо влияние напряжения на аноде. Тщательные расчеты показали, что вопреки данным работы [7] свободный член зависимостей обычно значим и должен быть учтен при проведении анализа.

Концентрацию в начальном приближении можно оценить либо по доле интенсивности излучения соответствующего элемента в суммарной интенсивности аналитических линий, либо по сравнению с ОС. Для анализа образцов сложной формы было предложено оценивать концентрации элементов по отношениям интенсивностей их РФ-линий, нормированных на интенсивность когерентно рассеянного образцом характеристического излучения анода РТ, к соответствующим нормированным интенсивностям, рассчитанным для одноэлементных массивных образцов [7].

Параметры уравнения (1) можно представить в виде функции от концентрации других элементов, входящих в пробу. Как показали расчеты, часто эти зависимости линейны. Иногда лучше использовать уравнения второй степени. В некоторых случаях влиянием каких-либо элементов можно пренебречь (например, если их концентрации малы). В случае присутствия в пробе нескольких элементов их вклады можно с хорошей точностью считать аддитивными. Тогда уравнение (1) можно представить в виде:

$$I_{i/j} = \left(a_0 + \sum_k a_{1k} \cdot C_k \right) \cdot \frac{C_i}{C_j} + \left(b_0 + \sum_k b_{1k} \cdot C_k \right), \quad (2)$$

где C_k – концентрация k -го элемента ($k \neq i, j$), a_0 , b_0 , a_{1k} , b_{1k} – коэффициенты зависимостей, которые можно рассчитать один раз для фиксированных

интервалов изменения C_i/C_j и фиксированных интервалов изменения C_k и в дальнейшем рассматривать постоянными для данного спектрометра. Зависимость коэффициентов уравнения (1) от C_k линейна в интервале нескольких десятков процентов. Составив систему уравнений (2) с учетом начального приближения концентраций влияющих элементов, можно определить уточненные значения отношений C_i/C_j . Для нахождения абсолютных значений необходимо использовать условие

$$\sum_i C_i = 1. \quad (3)$$

В таком варианте РФА коэффициенты уравнений связи (2) не определяют эмпирически, а рассчитывают с помощью фундаментальных уравнений [15]. ОС нужны только для определения коэффициентов аппаратной чувствительности к элементам, а если они известны, возможен безэталонный анализ.

Если в анализируемой пробе в значительных количествах присутствуют НЭ, их влияние также необходимо учитывать [7]. В практике РФА для этого часто используют рассеянное пробой первичное излучение [8, 11–14]. Отношение интенсивности когерентно рассеянного пробой характеристического излучения анода РТ (I_{coh}) к интенсивности некогерентно рассеянного излучения (I_{incoh}) линейно зависит от содержания НЭ (C_{undet}), т.е.

$$\frac{I_{coh}}{I_{incoh}} = I_{coh/incoh} = a \cdot C_{undet} + b. \quad (4)$$

Из уравнений, описывающих I_{coh} и I_{incoh} [16], можно вывести, что

$$I_{coh/incoh} = \frac{\lambda + \Delta\lambda}{\lambda} \times \frac{\mu_\lambda \sin\psi + \mu_{\lambda+\Delta\lambda} \sin\varphi}{\mu_\lambda (\sin\psi + \sin\varphi)} \times \frac{\sum (d\sigma_{coh}/d\Omega)_i C_i}{\sum (d\sigma_{incoh}/d\Omega)_i C_i}, \quad (5)$$

где λ – длина волны излучения при когерентном рассеянии; $\Delta\lambda$ – ее изменение при некогерентном рассеянии; μ_λ – массовые коэффициенты ослабления излучения с длиной волны λ ; φ, ψ – углы падения первичного и отбора вторичного излучения; $d\sigma_{coh}/d\Omega$ и $d\sigma_{incoh}/d\Omega$ – дифференциальные сечения когерентного и некогерентного рассеяния. Если пренебречь различием μ_λ и $\mu_{\lambda+\Delta\lambda}$ и считать $(d\sigma_{incoh}/d\Omega)_i \approx \text{const}$, можно привести формулу (5) к виду:

$$I_{coh/incoh} = K \left(\overline{(d\sigma_{coh}/d\Omega)_{undet}} - \overline{(d\sigma_{coh}/d\Omega)_{det}} \right) C_{undet} + K \overline{(d\sigma_{coh}/d\Omega)_{det}}, \quad (6)$$

где

$$K = \frac{\lambda + \Delta\lambda}{\lambda} \times \frac{\mu_\lambda \sin\psi + \mu_{\lambda+\Delta\lambda} \sin\varphi}{\mu_\lambda (\sin\psi + \sin\varphi)} \times \frac{1}{\overline{(d\sigma_{incoh}/d\Omega)}} \cdot \text{const},$$

$\overline{(d\sigma_{coh}/d\Omega)_i}$, $\overline{(d\sigma_{coh}/d\Omega)_i}$ – средневзвешенные дифференциальные коэффициенты когерентного и некогерентного рассеяния детектируемых (det) и недетектируемых ($undet$) элементов. Поскольку

$$\left(\frac{d\sigma_{coh}}{d\Omega} \right)_{det} = \frac{1}{\sum C_{det,i}} \sum \left(\frac{d\sigma_{coh}}{d\Omega} \right)_{det,i} C_{det,i} \quad (7)$$

можно показать, что

$$\left(\frac{d\sigma_{coh}}{d\Omega} \right)_{det} = \left(1 + \sum_{i \neq k} \frac{C_{det,i}}{C_{det,k}} \right)^{-1} \times \left[\left(\frac{d\sigma_{coh}}{d\Omega} \right)_{det,k} + \sum_{i \neq k} \left(\frac{d\sigma_{coh}}{d\Omega} \right)_{det,i} \frac{C_{det,i}}{C_{det,k}} \right], \quad (8)$$

где $C_{det,k}$ – концентрация детектируемого элемента, содержащегося в наибольшем количестве. Поскольку при $x < 1$ и в достаточно узких интервалах изменения x функция $x/(1+x) \approx ax+b$, уравнение (4) с учетом (6)–(8) может быть представлено в виде:

$$I_{coh/incoh} = \left(a_0 + \sum_{i,j} a_{1i,j} \cdot \frac{C_i}{C_j} \right) \cdot C_{undet} + \left(b_0 + \sum_{i,j} b_{1i,j} \cdot \frac{C_i}{C_j} \right). \quad (9)$$

Из уравнений (5)–(9) следует, что на параметры зависимости (4) влияет состав образцов, в частности НЭ (рис. 1), поэтому использовать ее можно только тогда, когда известны входящие в анализируемые образцы НЭ и примерное соотношение значений их концентрации при условии, что оно мало меняется от образца к образцу. Если НЭ представлены элементами только второго периода (используемый спектрометр позволяет регистрировать излучение элементов третьего периода или при анализе оксидных, фторидных, карбонатных

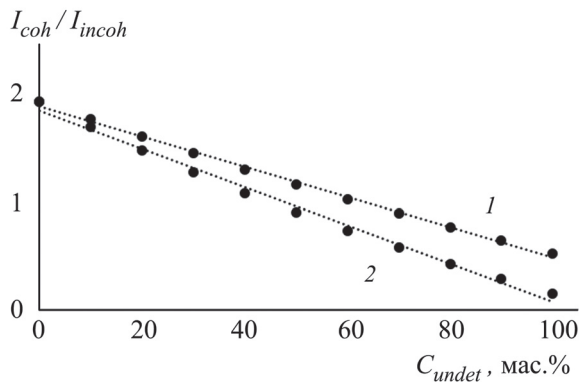


Рис. 1. Зависимости отношения интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного пробой характеристического первичного излучения от суммарного содержания НЭ. Расчет для модельных систем Fe–Al (1) и Fe–C (2). Коэффициенты корреляции составляют соответственно 0,9984 и 0,9960

материалов, не содержащих большое количество элементов третьего периода), а значение C_{undet} не очень велико, погрешность определения и при сильных изменениях соотношения концентраций НЭ будет невелика (рис. 2). Из уравнения (9) также следует, что параметры уравнения (4) зависят от отношения концентраций детектируемых элементов. Для проведения анализа следует решить систему уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{i/j} = \left(a_{0,ij} + \sum_k a_{1,ij,k} \cdot C_k \right) \cdot \frac{C_i}{C_j} + \\ + \left(b_{0,ij} + \sum_k b_{1,ij,k} \cdot C_k \right) \\ I_{coh/incoh} = \\ = \left(a_{0,scatt.} + \sum_{i,j} a_{1,scatt.,i,j} \cdot \frac{C_i}{C_j} \right) \cdot C_{undet} + \\ + \left(b_{0,scatt.} + \sum_{i,j} b_{1,scatt.,i,j} \cdot \frac{C_i}{C_j} \right) \\ \sum_i C_i = 1 - C_{undet} \end{array} \right. \quad (10)$$

Здесь $a_{0,ij}$, $a_{1,ij,k}$, $b_{0,ij}$, $b_{1,ij,k}$ – коэффициенты уравнений вида (2), $a_{0,scatt.}$, $a_{1,scatt.,i,j}$, $b_{0,scatt.}$, $b_{1,scatt.,i,j}$ – коэффициенты уравнений вида (9), постоянные для данного спектрометра, данного интервала отношений концентраций детектируемых элементов и данной совокупности НЭ. Суммарное содержание НЭ (C_{undet}) входит в уравнения (2) для учета

их влияния на соответствующие параметры. Решение может быть найдено методом итераций.

Экспериментальная часть

Измерение спектров. Для проверки предложенного подхода использовали изготовленные в виде плоских полированных дисков (диаметр 13 мм, толщина 4,5 мм) стандартные образцы высоколегированной стали (комплект № 9), стружку металлического сплава на основе железа, образцы железорудных агломератов известного состава и железорудного концентрата. Спектры стали и стружки измеряли на светосильном последовательном РФ-спектрометре с волновой дисперсией «Спектроскан Макс-G» фирмы «Спектрон» (Россия), оснащенный маломощной (4 Вт) острофокусной РТ с тонкопленочным Мо-анодом. Рабочее напряжение 40 кВ, сила тока 100 мкА. Шаг сканирования 2 мÅ, время накопления 10 с. Интенсивность РФ-излучения элементов определяли как площадь соответствующей линии после вычитания фонового сигнала.

Для отработки способа анализа с учетом влияния НЭ спектры железорудных агломератов и концентрата измеряли на спектрометре «S8 Tiger» фирмы «Bruker» (Германия) с волновой дисперсией, поскольку его разрешение достаточно для разделения линий когерентно и некогерентно рассеянного характеристического излучения РТ без использования специального программного обеспечения. Кроме того, данный спектрометр позволил определить состав железорудного концентрата, включая концентрацию кремния, что было необходимо для оценки адекватности его анализа предложенным способом. Прибор укомплектован РТ мощностью 4 кВт с Rh-анодом (напряжение

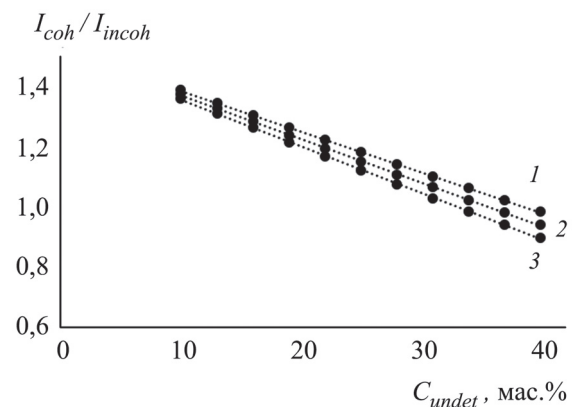


Рис. 2. Зависимости отношения интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного пробой характеристического первичного излучения от концентрации НЭ. Расчет для модельных систем Fe–Ca–F (1), Fe–Ca–O (2), Fe–Ca–C (3)

до 60 кВ, ток до 170 мА). Перед измерениями образцы измельчали и прессовали с химически чистой борной кислотой в качестве связующего. Для анализа использовали обзорные спектры (119–25000 мÅ). Интенсивность РФ-излучения определяли как площадь соответствующей линии после вычитания фонового сигнала.

Определение коэффициентов аппаратной чувствительности. При анализе сталей и металлической стружки коэффициенты определяли следующим образом. Готовили растворы солей определяемых элементов с концентрацией 10 мг/мл, наносили ~50 мкл на бумажные фильтры, высушивали, помещали в специальную кювету и измеряли спектры с шагом 2 мÅ и временем экспозиции 10 с. Интенсивность определяли как площадь соответствующей линии с учетом фонового сигнала. Рассчитывали относительные аппаратные коэффициенты $k_{i,Fe}$ по формуле:

$$k_{i,Fe} = \frac{I_i^{exp.} / I_i^{calc.}}{I_{Fe}^{exp.} / I_{Fe}^{calc.}}, \quad (11)$$

где $I_i^{exp.}$ и $I_i^{calc.}$ – экспериментальная и рассчитанная для массивного одноэлементного образца интенсивности РФ-излучения i -го элемента. Таким образом, относительные аппаратные коэффициенты – это коэффициенты пропорциональности между реальными и расчетными значениями относительной интенсивности, учитывающие различия некоторых параметров спектрометра по отношению к излучению разных элементов. Использование малого количества элементов для определения $k_{i,Fe}$ позволяет пренебречь влиянием матричных эффектов, поскольку различием поглощающих свойств образцов фильтровальной бумаги с небольшими количеством солей можно пренебречь. Для анализа агломератов и концентрата коэффициенты относительной аппаратной чувствительности к определяемым элементам и на длине волн рассеянного излучения находили по формуле (11), используя образец агломерата в качестве ОС.

Проведение расчетов и анализа. Расчет интенсивности РФ-излучения элементов и рассеянного образцами первичного излучения выполняли с помощью написанной на языке

Т а б л и ц а 1

Результаты анализа стандартных образцов высоколегированной стали, полученные предложенными в настоящей работе способами – безталонным (1) и с использованием ОС (2), а также способом из работы [6] (3)

Образец № 90						
Паспорт, мас. %	1		2		3	
	С, мас. %	Δ, отн. %	С, мас. %	Δ, отн. %	С, мас. %	Δ, отн. %
Fe 69,42	71	2,5	70,2	1,1	69,45	0,04
Cr 21,23	20,7	-2,4	21,3	0,07	21,5	1,4
Ni 6,71	6,3	-5,9	6,6	-1,9	7,0	4,6
Mn 2,01	1,75	-13	1,88	-6,6	1,91	-5,2
Ti 0,11	0,08	-31	0,09	-21	0,10	-12
Образец № 92						
Паспорт, мас. %	1		2		3	
	С, мас. %	Δ, отн. %	С, мас. %	Δ, отн. %	С, мас. %	Δ, отн. %
Fe 73,38	75	2,6	74,3	1,2	74,5	1,5
Cr 11,10	10,7	-4,0	10,9	-1,4	11,8	6,7
Ni 13,23	12,9	-2,6	13,5	1,9	12,4	-5,9
Mn 1,04	0,88	-16	0,94	-9,4	0,91	-13
Ti 0,35	0,29	-17	0,33	-4,3	0,34	-2,1

VisualBasic.Net программы. Для расчетов использовали формулы и фундаментальные параметры из [15–19]. Параметры уравнений (2), (9) и состав анализируемых образцов рассчитывали с помощью Microsoft Office Excel 2013.

Результаты и их обсуждение

Анализ стандартных образцов стали и металлической стружки. Результаты анализа стандартных образцов высоколегированной стали приведены в табл. 1. Для анализа использовали систему уравнений (2) с условием (3):

$$\begin{cases} I_{\text{Ni/Fe}} = (0,907 \cdot C_{\text{Cr}} + 0,344) \cdot C_{\text{Ni}}/C_{\text{Fe}} - \\ - 1,54 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{Cr}} - 1,29 \cdot 10^{-3} \\ I_{\text{Cr/Fe}} = (-1,44 \cdot C_{\text{Ni}} + 1,99) \cdot C_{\text{Cr}}/C_{\text{Fe}} + \\ + 1,44 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{Ni}} - 1,95 \cdot 10^{-2} \\ I_{\text{Mn/Fe}} = (2,24 \cdot C_{\text{Cr}} - 0,232 \cdot C_{\text{Ni}} + \\ + 1,08) \cdot C_{\text{Mn}}/C_{\text{Fe}} - 2,08 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{Cr}} - \\ - 1,77 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{Ni}} + 1,20 \cdot 10^{-4} \\ I_{\text{Ti/Fe}} = (2,06 \cdot C_{\text{Cr}} - 0,852 \cdot C_{\text{Ni}} + \\ + 1,09) \cdot C_{\text{Ti}}/C_{\text{Fe}} + 4,83 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{Cr}} + \\ + 1,47 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{Ni}} - 1,80 \cdot 10^{-5}. \end{cases} \quad (12)$$

Для сравнения также провели анализ с помощью СТП с относительной интенсивностью (одного из точнейших способов анализа сталей [6]), используя уравнения

$$\begin{aligned} C_{\text{Ni}} &= (2,44 \cdot 10^{-3} + 1,39 \cdot I_{\text{Ni/Fe}}) \times \\ &\times [1 - 1,09 \cdot (C_{\text{Ni}} - 0,0913) + 0,349 \times \\ &\times (C_{\text{Mn}} - 0,0067) - 1,76 \cdot (C_{\text{Cr}} - 0,1798) - \\ &- 1,18 \cdot (C_{\text{Ti}} - 0,0081)]; \\ C_{\text{Cr}} &= (-2,96 \cdot 10^{-3} + 0,416 \cdot I_{\text{Cr/Fe}}) \times \\ &\times [1 + 0,738 \cdot (C_{\text{Ni}} - 0,0913) + 0,536 \times \\ &\times (C_{\text{Mn}} - 0,0067) - 1,97 \cdot (C_{\text{Cr}} - 0,1798) + \\ &+ 2,31 \cdot (C_{\text{Ti}} - 0,0081)]; \\ C_{\text{Mn}} &= (2,52 \cdot 10^{-5} + 0,489 \cdot I_{\text{Mn/Fe}}) \times \\ &\times [1 + 0,52 \cdot (C_{\text{Ni}} - 0,0913) - 0,335 \times \\ &\times (C_{\text{Mn}} - 0,0067) - 1,50 \cdot (C_{\text{Cr}} - 0,1798) + \\ &+ 1,49 \cdot (C_{\text{Ti}} - 0,0081)]; \\ C_{\text{Ti}} &= (4,42 \cdot 10^{-5} + 0,514 \cdot I_{\text{Ti/Fe}}) \times \\ &\times [1 + 0,962 \cdot (C_{\text{Ni}} - 0,0913) + 1,58 \cdot 10^{-2} \times \\ &\times (C_{\text{Mn}} - 0,0067) - 1,60 \cdot (C_{\text{Cr}} - 0,1798) - \\ &- 0,981 \cdot (C_{\text{Ti}} - 0,0081)]. \end{aligned} \quad (13)$$

Концентрацию железа определяли из условия (3). Результаты анализа также приведены в табл. 1. Можно видеть, что предложенный способ безэталонного РФА сравним по точности с СТП, а при использовании ОС дает даже несколько более точные результаты. Для повышения точности СТП необходимо применение уравнений, учитывающих эффекты избирательного возбуждения и селективного поглощения, а также полихроматичность первичного излучения:

$$C_i = (a_0 + a_1 I_{i/j}) \times \left[\frac{1 + \sum_j B_{jr}^i C_j / \left[1 - \sum_k \omega_{jkr}^i (C_k - C_k^{st}) \right]}{\sum_r L_r \frac{1 - \sum_j k_{ijr} (C_j - C_j^{st})}{1 - \sum_k \omega_{jkr}^i (C_k - C_k^{st})}} \right]^{-1}, \quad (14)$$

где C_i , C_j , C_k и C_j^{st} ; C_k^{st} – концентрации элементов в пробе и в ОС; a_0 , a_1 – эмпирические коэффициенты; k_{ijr} , ω_{jkr}^i , B_{jr}^i , L_r – теоретические коэффициенты влияния [10]. Очевидно, что предложенные в настоящей работе уравнения связи (2) проще и требуют меньшего числа параметров, позволяя в то же время проводить безэталонный анализ с точностью, не уступающей точности СТП и других известных способов [5, 6, 9, 10, 20].

Результаты анализа стружки металлического сплава приведены в табл. 2. Точность и в этом случае удовлетворительна. Следовательно, можно предположить, что предложенный способ может применяться для анализа объектов сложной формы.

Анализ образцов железорудных агломератов и железорудного концентрата. Для проведения анализа использовали систему уравнений (10). Для оценки возможностей предложенного способа все элементы легче кальция считали недетектируемыми (с такой ситуацией можно столкнуться при проведении анализа с использованием некоторых РФ-спектрометров, например «Спектроскан Макс-G» фирмы «Спектрон»). Из детектируемых элементов в значимых количествах в образцах агломератов присутствовали только кальций и железо, из НЭ – кремний и кислород. Соотношение Si/O оценили по образцу агломерата, использованному в качестве ОС, как равное ~0,21. Для анализа применяли систему уравнений (15).

Начальные концентрации кальция и железа оценивали с помощью ОС, начальное содержание НЭ – из условия (3). Для получения сходящихся

Т а б л и ц а 2

Результаты безэталонного анализа металлической стружки ($P = 0,95, n = 4$)

Паспорт, мас.%	Найдено, мас.%	s_r
Fe 51,4	52±2	0,011
Cr 23,7	24,1±0,5	0,024
Ni 22,9	22,8±0,4	0,013

Т а б л и ц а 3

Результаты анализа образца железорудного агломерата: химический анализ ($C_{ХА}$), анализ предложенным в настоящей работе способом (1) и способом из работы [8] (2); относительные отклонения результатов РФА от данных химического анализа (Δ)

Элемент	$C_{ХА}$, мас.%	1		2	
		C, мас.%	Δ , отн.%	C, мас.%	Δ , отн.%
Fe	51,78	50	-3,4	54	4,9
Ca	10,18	10,16	-0,1	10,8	5,9
НЭ	37,63	40	5,7	35	-7,3

результатов было достаточно трех итераций. Результаты анализа одного из образцов приведены в табл. 3. Для сравнения провели анализ с помощью ССФ в варианте, предложенном в работе [8], так как этот способ предполагает независимость результатов определения от состава матрицы и морфологии пробы. Достаточная точность определения достигалась при использовании уравнений (16).

предложенного способа 2,4 и 4,6%, а для ССФ 7,1 и 10% соответственно (по четырем образцам). Точность предложенного в настоящей работе подхода несколько выше.

Уравнения ССФ (16) проще системы (15). Однако для более сложных проб, например полиметаллических руд, требуются более сложные уравнения, коэффициенты которых определяют с помощью десятков ОС [8, 20]:

$$\begin{cases} I_{Ca/Fe} = (0,69 - 0,43 \cdot C_{undet}) \cdot C_{Ca} / C_{Fe} + \\ + 10^{-2} \cdot (-0,34 + 0,33 \cdot C_{undet}) \\ I_{coh/incoh} = (-1,14 + 0,44 \cdot C_{Ca} / C_{Fe}) \cdot C_{undet} + \\ + (1,32 - 0,41 \cdot C_{Ca} / C_{Fe}) \\ C_{Ca} + C_{Fe} = 1 - C_{undet} \end{cases} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} C_{Fe} &= \frac{I_{Fe}}{I_{incoh} + 0,18} \cdot (5,32 + 1,92 \cdot I_{Fe})^{-1} \\ C_{Ca} &= \frac{I_{Ca}}{I_{incoh} + 0,25} \times \\ &\times (-0,65 + 2,82 \cdot I_{Ca} + 1,41 \cdot I_{Fe})^{-1} \end{aligned} \quad (16)$$

Интенсивность корректировали с учетом аппаратных коэффициентов. Содержание НЭ определяли по разности. Результаты приведены в табл. 3. Относительные стандартные отклонения для определения железа и кальция составляли для

$$\begin{aligned} C_{Fe} &= \frac{I_{Fe}}{I_{incoh} + 1,8} \cdot (0,500 + 0,002 I_{Cu} + \\ &+ 2,1 \cdot 10^{-5} \cdot I_{Ni} + 0,012 \cdot I_{Co} + 0,002 \cdot I_{Fe} - \\ &- 0,0048 \cdot I_{incoh} - 2,5 \cdot 10^{-7} \cdot I_{Cu}^2 + \\ &+ 4,6 \cdot 10^{-7} \cdot I_{Ni}^2 - 5,2 \cdot 10^{-6} \cdot I_{Co}^2 - 3,5 \cdot 10^{-7} \cdot I_{Fe}^2 + \\ &+ 3,05 \cdot 10^{-5} \cdot I_{incoh}^2)^{-1} \end{aligned} \quad (17)$$

Предложенный в настоящей работе способ требует не более одного ОС.

Образец железорудного агломерата по данным Мессбауэровской спектроскопии представлял собой чистый магнетит Fe_3O_4 , содержащий 72,36 мас.% Fe и 27,64 мас.% O. Однако в его спектре были обнаружены слабая линия кальция и линия кремния. Концентрацию этих элементов оценили с помощью ОС, а концентрацию магнетита в образце скорректировали так, чтобы в сумме с кальцием и кремнием его содержание составило 100 мас.%. Затем провели анализ

Таблица 4

Результаты анализа железорудного концентрата

Элемент	Оценка* С, мас.%	Предложенный способ		Способ из [8]	
		С, мас.%	Δ, отн.%	С, мас.%	Δ, отн.%
Fe	69,3	68	-1,5	72	4,3
Ca	0,12	0,11	-11	0,11	-11
НЭ (из них Si)	30,5 (4,02)	32	3,5	28	-9,6

* Пояснения в тексте.

предложенным способом. Результаты приведены в табл. 4 вместе с приблизительным составом образца. Полученные значения очень близки, хотя образец агломерата является не совсем адекватным ОС для концентрата. Для сравнения в табл. 4 приведены результаты анализа способом, предложенным в работе [8]. Точность определения кальция одинакова; точность определения железа несколько выше для предложенного способа.

Таким образом, разработанный подход не уступает по точности ССФ [8, 20]. В отличие от СТП может применяться для анализа проб, довольно сильно отличающихся от ОС [11, 12], а также не требует учета морфологии пробы, в отличие от способа фундаментальных параметров

[13]. Он может использоваться при анализе (в том числе безэталонном) однотипных объектов, особенно в случае применения спектрометров, позволяющих детектировать излучение элементов третьего периода.

Авторы выражают признательность сотрудникам НИТУ «МИСиС» А.Э. Теселкиной и И.В. Глинской за предоставленные результаты химического анализа образцов железорудных агломератов, В.В. Коровушкину за предоставленные данные анализа железорудного концентрата методом Мессбауэровской спектроскопии, а также Г.С. Подгородецкому и Н.В. Вдовыдченко за общую помощь в материально-техническом обеспечении работы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beattie H.J., Brissey R.M. // *Anal. Chem.* 1954. Vol. 26. P. 980.
2. Andermann G., Kemp J.W. // *Anal. Chem.* 1958. Vol. 30. P. 1306.
3. Criss J.W., Birks L.S. // *Anal. Chem.* 1968. Vol. 40. P. 1080.
4. Баранов А.А., Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Величко Ю.И., Ревенко А.Г., Межевич А.Н., Мясникова В.М. // *Заводская лаборатория.* 1975. Т. 41. С. 1329.
5. Rousseau R. M. // *Spectrochim. Acta B.* 2006. Vol. 61. P. 759.
6. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. // *Завод. лаб. Диагностика материалов.* 2008. Т. 74. № 3. С. 19.
7. Осолок К.В., Гармай А.В., Моногарова О.В. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* 2014. Т. 55. № 1. С. 10.
8. Бахтияров А. В. // *Завод. лаб. Диагностика материалов.* 2009. Т. 75. № 9. С. 3.
9. Ильин Н. П. // *Журн. аналит. химии.* 2011. Т. 66. С. 1012.
10. Калинин Б. Д., Плотников Р. И., Подвальный Я.А. // *Завод. лаб.* 1993. Т. 59. № 9. С. 16.
11. Дуймакаев Ш.И., Цветянский А.Л. // *Завод. лаб.* 1984. Т. 50. № 11. С. 20.
12. Головки С. А., Цветянский А. Л., Ерутенко А. Н. // *Завод. лаб. Диагностика материалов.* 1995. Т. 61. № 11. С. 13.
13. Węgrzynek D., Markowicz A., Chinea-Cano E. // *X-ray Spectrom.* 2003. Vol. 32. P. 119.
14. Цветянский А. Л., Ерутенко А. Н. // *Аналитика и контроль.* 2014. Т. 18. № 1. С. 4.
15. Лосев Н.Ф. *Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ.* М., 1969.
16. Бахтияров А.В. *Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геохимии и геологии.* Л., 1985.
17. Finkelshtein A.L., Pavlova T. O. // *X-ray Spectrom.* 1999. Vol. 28. P. 27.
18. Рид С. *Электронно-зондовый микроанализ.* М., 1979.
19. Блохин М. А., Швейцер И. Г. *Рентгеноспектральный справочник.* М., 1982.
20. Зайцев А.В., Макарова Т.А., Барков А.В., Бахтияров А.В., Москвин Л.Н. // *Завод. лаб. Диагностика материалов.* 2007. Т. 73. № 4. С. 3.

Поступила в редакцию 12.03.16

A USE OF X-RAY FLUORESCENCE RELATIVE INTENSITIES FOR ANALYSIS OF METAL ALLOYS AND OXIDE MATERIALS

A.V. Garmay*, K.V. Oskolok, O.V. Monogarova

*(Division of Analytical Chemistry; *e-mail: andrew-garmay@yandex.ru)*

An X-ray fluorescence analysis technique is proposed, which is based on a use of relative intensities. Calculations of x-ray fluorescence intensities being performed to construct calibration curves, a number of necessary calibration samples can be reduced. Standardless analysis can be performed, if necessary. That parameters of calibration curves depend linearly on concentrations of other elements simplifies accounting for their influence. To apply the approach to analysis of samples containing significant amount of unmeasurable elements a use of a dependence of a relation of Rayleigh-to-Compton scattering peaks on a total content of these elements is suggested. The technique's validity was shown by analysis of standard steel samples, metal cuttings and iron-ore raw materials.

Key words: X-ray fluorescence analysis, relative X-ray intensities, metal alloys, oxide materials.

Сведения об авторах: *Гармай Андрей Владимирович* – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (andrew-garmay@yandex.ru), *Осколок Кирилл Владимирович* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (oskolok@analyt.chem.msu.ru); *Моногарова Оксана Викторовна* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (o_monogarova@mail.ru).