

УДК 543.426

МЕТОДИКА МОДИФИЦИРОВАННОГО СПОСОБА СТАНДАРТА-ФОНА ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ СЛОЖНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОБЪЕКТОВ

© 2020 г. А. В. Бахтиаров^а, С. К. Савельев^{б, *}^аООО “Прецизионные технологии”

Алтайская ул., 12, Санкт-Петербург, 196066 Россия

^бБалтийский государственный технический университет, факультет ракетно-космической техники
1-я Красноармейская ул., 1, Санкт-Петербург, 190005 Россия

*e-mail: ssav@x-energo.com

Поступила в редакцию 28.03.2019 г.

После доработки 02.05.2019 г.

Принята к публикации 23.05.2019 г.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — один из самых распространенных методов исследования элементного состава разнообразных материалов. Однако его применение осложнено значительными матричными эффектами. Учет этих эффектов в ограниченном диапазоне изменения содержания определяемых элементов с разной эффективностью возможен различными способами. В данной работе для радикального решения проблемы учета матричных эффектов в РФА использован модифицированный способ стандарта-фона.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, способ стандарта-фона, модифицированный способ стандарта-фона, определение драгоценных металлов.

DOI: 10.31857/S004445022001003X

Основной аналитический параметр в РФА — интенсивность рентгеновской флуоресценции n_A — зависит не только от содержания определяемого элемента c_A , но и от элементного состава матрицы и степени гетерогенности пробы. В наибольшей степени матричные эффекты при РФА определяются поглощением возбуждающего первичного излучения и самого флуоресцентного излучения в матрице пробы. Эти влияния называют матричным эффектом или эффектом наполнителя [1, 2]. Для учета и исключения этих влияний при реализации РФА можно использовать различные способы.

Эффективным решением проблемы матричных влияний является использование в качестве своеобразного внутреннего стандарта рассеянного на пробе первичного излучения рентгеновской трубки n_S , а в качестве аналитического параметра — отношения n_A/n_S [3]. Со времени опубликования работы Андермана и Кемпа [3], положившей начало этому направлению в РФА, прошло более 50 лет. В отечественной литературе этот способ получил название способа стандарта-фона [4] и нашел широкое применение и дальнейшее развитие.

Модифицированный способ стандарта-фона. Физическое обоснование эффективности способа стандарта-фона состоит в том, что интенсив-

ности аналитической линии n_A и рассеянного излучения (внутреннего стандарта n_S) почти одинаково зависят от поглощающих свойств пробы, а их отношение n_A/n_S зависит только от искомого содержания, которое рассчитывается по формуле

$$c_A = c_A^{oc} (n_S^{oc} / n_A^{oc}) n_A / n_S = K_A^{oc} n_A / n_S,$$

где c_A^{oc} — содержание определяемого элемента в образце сравнения, в котором $c_A^{oc} < 1\%$; n_A^{oc} и n_S^{oc} — интенсивности рентгеновской флуоресценции определяемого элемента и рассеянного излучения в образце сравнения; $K_A^{oc} = c_A^{oc} (n_S^{oc} / n_A^{oc})$.

Первоначально получил распространение аутентичный вариант [3] с использованием рассеянного тормозного фона n_S^T около аналитической линии. В дальнейшем было показано, что близость стандарта n_S к аналитической линии не обязательна, и стали использовать линии рассеянного пробы характеристического излучения анода рентгеновской трубки высокой интенсивности. Наиболее эффективным оказалось использование некогерентно рассеянных характеристических линий рентгеновской трубки $n_{нк}$, которые называют также “комптоновскими пиками” [5].

В варианте с использованием $n_{\text{нк}}$ способ стандарта-фона многие годы является одним из самых популярных способов РФА минерального сырья, почв и органических веществ на средние и тяжелые элементы ($Z \geq 26$) при их содержаниях до 1–3%.

Применение способа стандарта-фона подробно рассмотрено в работе [6], где показаны преимущества использования комптоновских пиков характеристических линий анода рентгеновской

трубки $n_{\text{нк}}$ и необходимость исправления интенсивностей этих линий на постоянную величину n_0 . В этой работе также дано теоретическое обоснование приведенного в работах [7–9] модифицированного универсального уравнения для реализации способа стандарта-фона при наличии в пробе мешающих элементов с краями поглощения между аналитической линией и внутренним стандартом $n_{\text{нк}}$ в виде:

$$c_A = \frac{n_A}{n_{\text{нк}} - n_0} \times \frac{1}{R_1^0 + a_A n_A + \sum_M b_M n_M + b_{\text{нк}} n_{\text{нк}} + d_{\text{нк}} n_{\text{нк}}^2 + d_A n_A^2 + \sum_M d_M n_M^2}. \quad (1)$$

Здесь n_M – интенсивности линий мешающих элементов. Величина R_1^0 и другие коэффициенты $b_{\text{нк}}$, $d_{\text{нк}}$, d_A , d_M в дополнительных членах – постоянные коэффициенты.

Постоянные коэффициенты R_1^0 , a_A , b_M , $b_{\text{нк}}$, $d_{\text{нк}}$, d_A , d_M определяют, как и во всех эмпирических уравнениях связи, по результатам анализа проб соответствующего градуировочного массива. Однако, в отличие от обычных эмпирических уравнений, составляемых индивидуально для каждого исследуемого продукта, уравнение (1) можно построить для всего диапазона анализируемых продуктов и определяемых содержаний.

Представленное соотношение для модифицированного способа стандарта-фона (МССФ) [7] обеспечило высокую эффективность, что позволило создать успешно функционирующую систему аналитического контроля всех технологических переделов Заполярного филиала ОАО “ГМК “Норильский никель” [8, 9] в геологической и металлургической отрасли для основных добываемых и производимых металлов (Ni, Cu, Co). Аналитический контроль по такой методике РФА обходится более чем в четыре раза дешевле обычно используемых методов. Применение алгоритма МССФ дает возможность избавиться от многочисленных уравнений связи для отдельных продуктов и существенно повысить экспрессность РФА, так как простая форма уравнения позволяет быстро градуировать аппаратуру по небольшому числу градуировочных образцов.

После успешного использования модифицированного универсального уравнения для анализа медно-никелевых руд и продуктов их переработки универсальный алгоритм МССФ был применен для решения более сложной задачи – анализа продуктов производства драгоценных металлов (ДМ) [10, 11]. По сравнению с анализом продуктов производства цветных металлов в данном случае число определяемых элементов больше (Pt, Pd, Rh, Ru, Ag и Au), а их аналитические

линии и края поглощения располагаются в широком волновом диапазоне и находятся по разные стороны от линии внутреннего стандарта – рассеянных на пробе $\text{MoK}\alpha$ -линий молибденовой рентгеновской трубки, оптимальной при решении данной задачи. Поскольку все указанные элементы в технологических продуктах присутствуют одновременно, вследствие избирательного поглощения аналитических линий, характеристических линий рентгеновской трубки или части первичного тормозного спектра они являются взаимно мешающими, что обуславливает появление соответствующих членов в уравнениях связи. Задача дополнительно осложнена тем, что в продуктах производства ДМ присутствуют другие элементы, также вызывающие существенные эффекты избирательного поглощения.

Сложность рассматриваемой задачи иллюстрирует табл. 1, в которой приведены рентгеновские характеристики определяемых и сопутствующих элементов. Для всех элементов используется некогерентно рассеянная линия $\text{MoK}\alpha$ (0.748 Å).

Для вычисления содержания определяемого элемента в данном случае применимы два варианта универсального уравнения:

1. Для тяжелых элементов $_{78}\text{Pt}$ и $_{79}\text{Au}$.
2. Для элементов с относительно небольшой атомной массой: Pd, Ag, Rh, Ru.

Для платины $_{78}\text{Pt}$ и золота $_{79}\text{Au}$, L -края поглощения которых расположены с длинноволновой стороны от стандарта-фона $n_{\text{нк}}$ $\text{MoK}\alpha$, с ростом содержания этих элементов (и ростом интенсивности их аналитических линий) удельный параметр $R_1 = \eta_A / (n_{\text{нк}} - n_0)$ возрастает из-за более сильного избирательного поглощения внутреннего стандарта и быстрого уменьшения интенсивности $n_{\text{нк}}$.

Теоретические графики корреляции удельного параметра R_1^{Pt} интенсивности n_{Pt} аналитической линии $\text{PtL}\alpha_1$ для двух совершенно разных матриц (пирита FeS_2 и чистого палладия Pd) при

Таблица 1. Рентгеновские характеристики определяемых и мешающих элементов

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Аналитическая линия $\lambda_i^A, \text{Å}$	Мешающие элементы и их края поглощения $\lambda, \text{Å}$
^{44}Ru	0.01–1.5	$K\alpha$ 0.645	$^{47}\text{Ag}, K$ 0.486 $^{46}\text{Pd}, K$ 0.509 $^{45}\text{Rh}, K$ 0.534
^{45}Rh	0.01–4	$K\alpha$ 0.615	$^{47}\text{Ag}, K$ 0.486 $^{46}\text{Pd}, K$ 0.509 $^{44}\text{Ru}, K$ 0.560
^{46}Pd	0.5–60	$K\alpha$ 0.588	$^{47}\text{Ag}, K$ 0.486 $^{45}\text{Rh}, K$ 0.534 $^{44}\text{Ru}, K$ 0.560 $^{50}\text{Sn}, K$ 0.425
^{47}Ag	0.01–45	$K\alpha$ 0.561	$^{46}\text{Pd}, K$ 0.509 $^{45}\text{Rh}, K$ 0.425 $^{44}\text{Ru}, K$ 0.560 $^{50}\text{Sn}, K$ 0.425
^{78}Pt	0.01–16	$L\alpha_1$ 1.313	$^{79}\text{Au}, L_{III}$ 1.040 $^{34}\text{Se}, K$ 0.980 $^{82}\text{Pb}, L_{III}$ 0.951
^{79}Au	0.01–4.5	$L\alpha_1$ 1.276	$^{78}\text{Pt}, L_{III}$ 1.072 $^{34}\text{Se}, K$ 0.980 $^{82}\text{Pb}, L_{III}$ 0.951

отсутствии влияющих элементов приведены на рис. 1. Как видно, эти зависимости очень близки даже для рассмотренных очень различающихся матриц, которые в анализируемых продуктах присутствуют только в смеси с другими наполнителями. Эти зависимости можно аппроксимировать полиномом второй степени

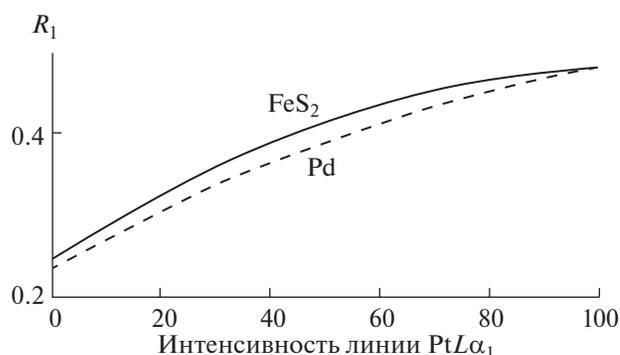
$$R_1 = R_1^{0\text{Pt}} + a_{\text{Pt}}n_{\text{Pt}} + d_{\text{Pt}}n_{\text{Pt}}^2,$$

который при отсутствии мешающих элементов можно использовать для расчета содержания платины. Поскольку в анализируемых продуктах в значительных количествах присутствуют ^{79}Au и ^{34}Se с краями поглощения между $\lambda_{\text{HK}} = 0.748 \text{ Å}$ и $\lambda_{\text{Pt}L\alpha}$ (см. табл. 1), в рабочее уравнение должны быть введены соответствующие члены первого и второго порядка. С учетом мешающих элементов Au, Pb и Se уравнение для определения платины по универсальному алгоритму МССФ приобретает окончательный вид:

$$c_{\text{Pt}} = [n_{\text{Pt}}/(n_{\text{HK}} - n_0)](R_1^{0\text{Pt}} + a_{\text{Pt}}n_{\text{Pt}} + b_{\text{Au}}n_{\text{Au}} + b_{\text{Pb}}n_{\text{Pb}} + b_{\text{Se}}n_{\text{Se}} + b_{\text{HK}}n_{\text{HK}} + d_{\text{Pt}}n_{\text{Pt}}^2 + d_{\text{Au}}n_{\text{Au}}^2 + d_{\text{Pb}}n_{\text{Pb}}^2 + d_{\text{Se}}n_{\text{Se}}^2 + d_{\text{HK}}n_{\text{HK}}^2)^{-1}. \quad (2)$$

В этом уравнении коэффициент в главном члене первого порядка $a_{\text{Pt}} > 0$, так как удельный параметр R_1^{Pt} с увеличением содержаний соответствующих элементов растет (рис. 1).

Аналогично можно получить уравнение для определения золота, длина волны L_{III} -края которого $\lambda_{\text{Pt}L\alpha} = 1.072 \text{ Å}$ также превышает λ_{HK} ; “мешающими” элементами при этом будут Pt, Pb и Se (см. табл. 1).

**Рис. 1.** Корреляция удельного параметра R_1^{Pt} и интенсивности $n_{\text{Pt}L\alpha}$ -линии.

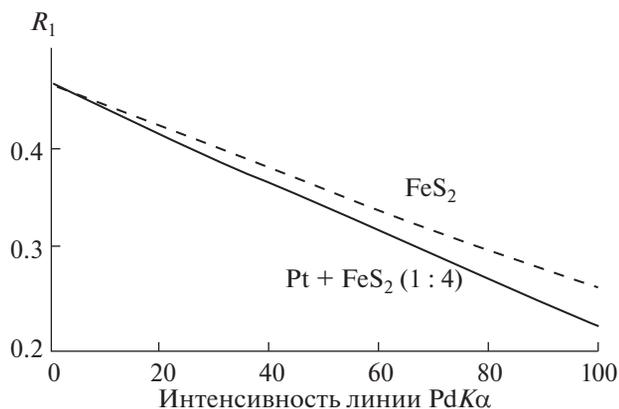


Рис. 2. Корреляция удельного параметра R_1^{Pd} и интенсивности $n_{PdK\alpha}$ -линии.

Второй вариант корреляции удельного параметра R_1 и n_A используют для более легких определяемых элементов — Pd, Ag, Rh, Ru, K -края которых расположены с коротковолновой стороны от внутреннего стандарта $\lambda_{нк}$. При этом корреляция будет иметь другое направление — удельный параметр R_1 с увеличением содержания и соответственно с увеличением n_A уменьшается. Эту ситуацию иллюстрируют полученные расчетным путем графики для R_1^{Pd} в двух матрицах (в чистом пирите FeS_2 и в его смеси с платиной 4 : 1, по массе) (рис. 2).

Такой характер зависимости обусловлен тем, что с ростом содержания палладия интенсивность внутреннего стандарта $n_{нк}$ с длиной волны $\lambda_{нк} > \lambda_K^{Pd}$ убывает медленнее, чем удельная интенсивность η_{Pd} , зависящая от возбуждающего излучения, которое расположено с коротковолновой стороны от K -края и поэтому испытывает более сильное избирательное поглощение. В связи с этим их отношение — удельный параметр $R_1 = \eta_A / (n_{нк} - n_0)$ — с ростом n_A будет убывать.

Мешающими при определении палладия будут все элементы с K -краями поглощения $\lambda_K < \lambda_{нк}$ ($_{47}Ag$, $_{45}Rh$, $_{44}Ru$, $_{50}Sn$, см. табл. 1), поэтому общий вид модифицированного универсального уравнения для палладия будет иметь вид

$$c_{Pd} = [n_{Pd} / (n_{нк} - n_0)] (R_1^{0Pd} + a_{Pd} n_{Pd} + b_{Ag} n_{Ag} + b_{Rh} n_{Rh} + b_{Ru} n_{Ru} + b_{Sn} n_{Sn} + b_{нк} n_{нк} + d_{Pd} n_{Pd}^2 + d_{Ag} n_{Ag}^2 + d_{Rh} n_{Rh}^2 + d_{Ru} n_{Ru}^2 + d_{Sn} n_{Sn}^2 + d_{нк} n_{нк}^2)^{-1} \quad (3)$$

По аналогии с формулами (2) и (3) можно составить уравнения для Rh, Ru, Ag, Au с соответствующим числом членов первого и второго порядка.

Для определения коэффициентов в этих уравнениях, т.е. для построения рабочих уравнений, необходим градуировочный массив образцов разнообразных твердофазных продуктов металлургического производства с аттестованными содержаниями. Этот массив должен охватывать весь диапазон определяемых содержаний всех элементов (от самых бедных продуктов до целевых концентратов), а число градуировочных образцов в этом массиве при условии получения необходимой требуемой точности анализа (того же порядка, что точность аттестационных методов количественного химического анализа) должно быть примерно в 2 раза больше числа определяемых коэффициентов, как это принято при использовании эмпирических уравнений связи. С учетом того, что в уравнениях связи МССФ в данной задаче наибольшее число необходимых коэффициентов — 12 в уравнении (3) (R_1^{0Pd} , a_{Pd} , b_{Ag} , b_{Rh} , b_{Ru} , b_{Sn} , $b_{нк}$, d_{Pd} , d_{Rh} , d_{Ru} , d_{Sn} , $d_{нк}$), градуировочный массив должен содержать несколько десятков аттестованных проб.

Практическая реализация методики модифицированного способа стандарта-фона. Ниже описаны основные особенности разработки методики определения массовой доли Pt, Pd, Rh, Ru, Au и Ag рентгенофлуоресцентным методом по алгоритму МССФ для анализа продуктов металлургического цеха Медного завода ЗФ ОАО “ГМК “Норильский никель”.

Анализ выполняли в производственной лаборатории металлургического цеха Медного завода на кристалл-дифракционном многоканальном спектрометре, оснащенный рентгеновской трубкой с молибденовым анодом. Измерения проводили при напряжении на трубке 50 кВ и токе трубки 50 мА. В качестве аналитических линий использовали $K\alpha$ -линии (Ag, Pd, Rh, Ru) и $L\alpha$ -линии (Pt и Au), а в качестве внутреннего стандарта — некогерентно рассеянная на пробе линия $MoK\alpha$ рентгеновской трубки. Кроме того, измеряли интенсивности флуоресценции влияющих элементов в соответствии с данными, приведенными в табл. 1.

Подготовка проб для измерения на спектрометре состояла в отборе из поступившего на анализ высушенного материала навески 9–10 г, ее измельчения в течение 1 мин в вибрационном измельчителе до крупности частиц < 0.074 мм (300 меш), после чего из этой навески на подготовленной формирующей основе из борной кислоты прессовали таблетку.

Подготовленные образцы измеряли с экспозицией 10 с. Продолжительность подготовки к измерениям высушенной пробы с доизмельчением составила не более 10–15 мин. Следует учесть, что традиционные аналитические методы определения ДМ с соответствующей точностью сегодня требуют

нескольких рабочих смен, необходимых для выделения ДМ в удобную фазу для определения.

Для обработки результатов измерений стандартных и рабочих образцов и разработки нелинейных градуировочных зависимостей типа (2) и (3) нами создан специализированный комплекс программного обеспечения XE_MMRB. Этот комплекс практически аппаратно независим от используемого прибора и таким образом может быть легко адаптирован сопряжением входных форматов к условиям любой лаборатории, имеющей РФА-спектрометр. Данное программное обеспечение для МССФ функционирует в операционной среде Windows. Все результаты измерений сохраняются в базах данных программного обеспечения XE_MMRB и итоговые отчеты для конкретных производств могут формироваться либо средствами XE_MMRB, либо другими специализированными программными продуктами, предназначенными для работы с базами данных.

Программный комплекс XE_MMRB может обрабатывать данные, поступающие с прибора как в виде первичных значений измеренных интенсивностей, так и обработанных собственным программным обеспечением прибора. В первом случае программный комплекс XE_MMRB позволяет выполнить приведение измеренных интенсивностей к базовому прибору, вычитание фона, учесть наложение спектральных линий. Уникальной возможностью программного комплекса XE_MMRB, вытекающей из особенностей МССФ, который работает в очень широком диапазоне изменения содержания (в пределе 0–100%), является наличие опции адаптационной коррекции. Эта опция позволяет эффективно компенсировать небольшие остаточные вариации интенсивностей в рамках отдельных продуктов, которые могут меняться по ходу времени, например, за счет изменения физико-механических характеристик исходного продукта либо технологического процесса обработки этого продукта.

Коэффициенты уравнений на все определяемые элементы определяли по массиву градуировочных образцов (ГО), содержащему 44 пробы разнообразных продуктов (от различных шлаков, шламов, кеков, некоторых промежуточных и побочных продуктов до конечных концентратов). Все ГО были проанализированы традиционными методами количественного химического анализа (гравиметрическим, титриметрическим, потенциометрическим, атомно-абсорбционным методом после концентрирования в никелевый штейн, методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, методом дистилляции) по аттестованным методикам, имеющим статус стандарта предприятия. Эти методы применяли и для контроля правильности результатов РФА–МССФ.

Использованный градуировочный массив охватывает следующие диапазоны определяемых содержаний, мас. %: Pt 0.005–15, Pd 0.0026–52, Rh 0.001–1.65, Ru 0.001–0.67, Au 0.001–3.12, Ag 0.006–40.55.

При градуировке измеряли также не содержащие определяемых элементов “пустые” смеси. Эти измерения необходимы для построения зависимости интенсивности фона аналитических линиях n_{ϕ} от интенсивности некогерентно рассеянной линии анода $n_{нк}$ [12]

$$n_{\phi} = b_0 + b_1 n_{нк} + b_2 n_{нк}^2, \quad (4)$$

где b_0 и b_1 , b_2 – постоянные для линии каждого элемента. При использовании фиксированных каналов это оптимальный способ определения фона [12]. Эта операция может быть выполнена как средствами программного обеспечения прибора, если таковая предусмотрена, так и средствами XE_MMRB.

Для расчета массовых долей всех определяемых элементов Pt, Pd, Rh, Ru, Ag и Au по градуировочным рабочим уравнениям используют “чистые” интенсивности определяемых и мешающих элементов

$$n_A = n_{\lambda_i}^A - n_{\phi},$$

где $n_{\lambda_i}^A$ – скорость счета для аналитической линии, n_{ϕ} – интенсивность фона, определяемая зависимостью вида (4). Для пар элементов Pd–Ag и Pt–Au учитывается также взаимное наложение линий.

Точностные характеристики разработанной методики РФА–МССФ (с единым для всех продуктов по каждому элементу уравнением) оценивали на массиве, содержащем более 300 аттестованных проб различных продуктов. Одновременно выполняли РФА по утвержденной стандартом предприятия методике на основе способа множественной регрессии (с индивидуальным эмпирическим уравнением для каждого продукта).

Оценены промежуточная прецизионность методики (в условиях повторяемости) и правильность расчета массовых долей всех определяемых элементов Pt, Pd, Rh, Ru, Ag, и Au. Основные метрологические характеристики разработанной методики определения ДМ для 10 основных продуктов металлургического цеха Медного завода ЗФ ОАО “ГМК “Норильский никель” приведены в табл. 2 и 3.

Отклонения результатов РФА–МССФ всех проб массива от аттестованных значений не превышают границ суммарной погрешности Δ . По абсолютной величине они меньше, чем отклонения результатов по использовавшейся ранее традиционной множественной регрессии. Значимые

Таблица 2. Диапазон определяемых содержаний (ДОС) (мас. %), стандартное отклонение s в условиях промежуточной прецизионности и границы суммарной погрешности $\pm\Delta$ ($P = 0.95$) при определении Pt, Pd и Au

Анализируемый продукт	Pt			Pd			Au		
	ДОС	s	Δ	ДОС	s	Δ	ДОС	s	Δ
Медный шлам	0.50–1.00	0.006	0.02	1.80–2.50	0.03	0.07	0.15–0.25	0.012	0.024
Кек огарка медного шлама	1.00–1.70	0.033	0.07	4.0–7.0	0.25	0.5	0.200–0.50	0.019	0.041
Никелевый шлам	0.30–0.80	0.006	0.03	2.00–4.00	0.05	0.10	0.050–0.10	0.008	0.016
Кек огарка никелевого шлама	1.00–2.00	0.04	0.08	2.0–10.0	0.42	0.8	0.050–0.25	0.010	0.021
Шлам вторичный выщелоченный	8.00–15.00	0.16	0.32	35.0–59.0	0.39	0.8	2.00–3.50	0.024	0.10
Губка медная выщелоченная	2.00–10.00	0.05	0.10	10.0–40.0	0.20	0.4	0.70–1.50	0.026	0.08
Концентрат КП-1	8.00–15.00	0.12	0.25	40.0–55.0	0.42	0.9	2.00–3.50	0.05	0.12
Концентрат КП-2	4.50–11.00	0.10	0.21	19.0–45.0	0.30	0.6	0.80–2.20	0.032	0.07

Таблица 3. Диапазон определяемых содержаний (ДОС) (мас. %), стандартное отклонение s в условиях промежуточной прецизионности и границы суммарной погрешности $\pm\Delta$ ($P = 0.95$) при определении Ag, Rh и Ru

Анализируемый продукт	Ag			Rh			Ru		
	ДОС	s	Δ	ДОС	s	Δ	ДОС	s	Δ
Медный шлам	4.00–6.50	0.05	0.11	–	–	–	–	–	–
Кек огарка медного шлама	4.00–10.00	0.08	0.19	–	–	–	–	–	–
Никелевый шлам	0.10–0.30	0.003	0.01	–	–	–	–	–	–
Кек огарка никелевого шлама	0.50–2.50	0.07	0.14	–	–	–	–	–	–
Шлам вторичный выщелоченный	5.00–15.00	0.12	0.24	–	–	–	–	–	–
Губка медная выщелоченная	20.0–35.0	0.32	0.7	1.00–3.00	0.06	0.14	0.50–1.00	0.020	0.04
Концентрат КП-1	10.0–20.0	0.24	0.5	0.20–0.70	0.027	0.06	0.15–0.20	0.006	0.01
Концентрат КП-2	20.0–40.0	0.33	0.7	1.50–2.50	0.06	0.12	0.30–0.70	0.020	0.04

систематические отклонения от результатов контрольных методов отсутствуют.

* * *

Полученные результаты стали основанием для государственной аттестации разработанной методики во ВНИИ Метрологии им. Д.И. Менделеева (сертификат об аттестации методики (метода) измерений № 467/242–(01.00250–2008), дата выдачи 12 декабря 2013 г.).

Таким образом, в системе аналитического контроля продуктов металлургического производства ДМ разработанная методика позволяет проводить РФА более достоверно и оперативно благодаря использованию единых для всех продуктов уравнений алгоритма МССФ. Ее преимущества перед традиционными методами анализа

состоят в сокращении объема необходимого массива градуировочных образцов, экспрессности с одновременным определением шести ДМ при сохранении высокой точности результатов анализа. Затраты на представленную методику более чем в десять раз ниже стоимости выполняемого сегодня традиционного количественного химического анализа на ДМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Блохин М.А.* Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Физматгиз, 1959. 297 с.
2. *Лосев Н.Ф.* Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.
3. *Andermann G., Kemp J.* Scattered X-rays as internal standards in X-ray emission spectroscopy // *Anal. Chem.* 1958. V. 30. № 8. P. 1306.
4. *Смагунова А.Н., Белова Р.А., Афонин В.П., Лосев Н.Ф.* Способ стандарта-фона в рентгеновском спектральном флуоресцентном анализе // *Заводск. лаборатория.* 1964. Т. 30. № 4. С. 426.
5. *Ленин С.С., Сериков И.В.* Флуоресцентный рентгеноспектральный анализ геологических проб методом стандарта-фона с использованием некогерентного рассеяния / *Аппаратура и методы рентгеновского анализа.* Вып. 4. Л.: Машиностроение, 1968. С. 161.
6. *Бахтиаров А.В.* Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием рассеянного излучения // *Заводск. лаборатория.* 2009. Т. 75. № 9. С. 3. (*Bakhtiarov A.V.* X-Ray fluorescent analysis using scattered radiation // *Inorg. Mater.* 2010. V. 46. № 15. P. 1618.)
7. *Макарова Т.А., Бахтиаров А.В., Зайцев В.А.* Способ рентгенофлуоресцентного анализа элементного состава вещества. Патент № 2240543.2004 РФ // *Б. и.* 2004. № 32.
8. *Бахтиаров А.В., Зайцев В.А., Макарова Т.А.* Многоэлементный рентгено-спектральный анализ руд и продуктов их переработки по способу стандарта-фона с использованием модифицированного универсального уравнения // *Журн. аналит. химии.* 2007. Т. 62. № 4. С. 395.
9. *Зайцев В.А.* Расширение аналитических возможностей рентгеноспектрального флуоресцентного анализа многоэлементных руд и продуктов их переработки. Автореф. Дис. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2007. 20 с.
10. *Бахтиаров А.В., Савельев С.К., Зайцев В.А., Девицина О.В., Чуприна С.В., Сапунов Р.В.* РФА по модифицированному ССФ в системе контроля твердофазных продуктов металлургического производства драгоценных металлов // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2014. Т. 79. № 11. С. 5. (*Bakhtiarov A.V., Savel'ev S.K., Zaitsev V.A., Devitsina O.V., Chuprina S.N., Sapunov R.V.* X-ray fluorescence analysis based on the modified standard background procedure in the system of analytical control of solid phase products of metallurgical precious metal products // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. № 14. P. 1431.)
11. *Бахтиаров А.В., Савельев С.К.* Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. Издательство СПбГУ, 2014. 132 с.
12. *Ленин С.С., Сериков И.В.* Об одном способе определения фона при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа.* 1970. № 7. С. 172.