

УДК 543.422.8

МАССОВЫЙ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ Порошкообразных материалов способом “ВЭРБА-РСФА”

П.А.Верховодов
Киевская консалтинговая группа
Украина, 03142, Киев, а/я 51/3
vpetro@uct.ua

Поступила в редакцию 27 октября 2003 г.

Разработана новая версия способа ВЭРБА-РСФА рентгенофлуоресцентного анализа для определения содержания основных элементов с атомными номерами $Z > 10$ и суммы содержаний дополнительных элементов с $Z < 9$ в порошкообразных материалах без сплавления их с бурой или другими окислителями. Определение суммы содержаний элементов с $Z < 9$ обеспечено оригинальной системой функциональной связи интенсивность – содержание элементов. Проанализировано 120 проб (пыль с электрофилтра, глина, клинкер, гипс, бокситы, шлак, огарок, сланец, шлам и мел) и при определении содержания Fe, Ti, Ca, K, S, Si, Al, Mg достигнута относительная стандартная погрешность 1 - 2 %. Возможность определения суммы содержаний дополнительных элементов позволяет устанавливать химические соединения, которые содержит проба. Найдено, что глина, клинкер, шлак и мел состоят из высших оксидов. Рассчитано содержание минерала гипса в природном гипсе.

Верховодов Пётр Александрович - доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, руководитель отдела “Рентгеновские методы исследования материалов” Киевской консалтинговой группы.

Область научных интересов: физические методы аналитической химии – рентгено-спектральный флуоресцентный анализ, теоретические разработки и формирование методов анализа конкретных материалов. Автор 2 монографий и более 130 статей.

Порошкообразные материалы, которые содержат оксиды, нитриды, карбиды, бориды, кристаллизационную воду, а так же любые другие химические соединения, образованные с элементами от водорода до кислорода ($Z < 9$), являются предметом нашего внимания. К таким материалам относятся шлаки, шламы, геологические образцы, руды и продукты их обогащения, грунты, образцы, изготовленные из растений, продукты контроля окружающей среды и им подобные. Для удобства дальнейшего изложения разделим все химические элементы на две группы: **основные** химические элементы, которые имеют атомный номер $Z > 10$, и **дополнительные** элементы, которые имеют атомный номер $Z < 9$. Мы не имели возможности исследовать пробы, содержащие

фтор, поэтому для анализа таких проб требуются дополнительные исследования. Исходя из принципа построения методики, можно утверждать, что наличие в пробе до 1 % фтора не внесёт значимой погрешности в результаты анализа.

Определение содержания химических элементов порошкообразных материалов рентгено-спектральным флуоресцентным методом анализа (РСФА) имеет важные преимущества перед другими методами анализа. Однако некоторые проблемы создаёт то обстоятельство, что минералогический состав пробы всегда остается неизвестным, то есть не известно количество дополнительных элементов и их содержания.

Очень часто на практике используется способ рентгенофлуоресцентного анализа, в котором исходную пробу сплавляют (разбавляют) с бурой или другим окислителем в отношении $1/n$ где n – число частей плавня в смеси. Таким способом разрушаются минералогические структуры, часть основных элементов образует свои высшие оксиды, а дополнительные элементы и часть основных элементов (сера и другие) испаряются. В результате проводится рентгеноспектральный анализ образовавшегося "стеклянного" образца, который содержит раствор образовавшихся высших оксидов в окислителе. Содержание элементов в стеклянном образце уменьшается в $(n + 1)$ раз по отношению к исходной пробе. С одной стороны, это создает удобные условия получения градуировочных графиков, а с другой, имеем отрицательные последствия, так как низкое содержание некоторых элементов при переводе их в стеклянный образец уменьшается, становится ниже границы обнаружения, и, в конечном итоге, может выйти за пределы надежного определения. Этим способом нельзя получить результаты определения и той части элементов, которые испаряются. Это второе отрицательное последствие сплавления. Кроме того, процесс изготовления стеклянного образца является довольно трудоемким. Эти недостатки процесса сплавления искусственно ограничивают возможности РСФА. Все это побудило нас искать способы непосредственного анализа исходной пробы.

В результате поисков была создана новая версия способа ВЭРБА-РСФА [1-3] анализа исходной пробы без сплавления. ВЭРБА – это условное название способа для удобства изложения материала. Сущность способа заключается в следующем. Исходя из поставленной задачи анализа определённого класса продуктов, выявляют все **основные** элементы, которые могут присутствовать в той или иной пробе. Для каждого из этих эле-

ментов строят систему полной отдельной (независимой) коррекции на влияние всех остальных элементов пробы, как описано в патенте [3] (на сегодня это патент России). Интенсивность каждой аналитической линии нормирована на интенсивность унифицированного образца, который не имеет в своём составе элементов, создающих эффекты возбуждения, и массовый коэффициент ослабления излучения аналитической линии в нём равен таковому в атомах данного элемента. Коэффициенты коррекций не зависят от химического состава образца. При анализе в одних и тех же условиях эксперимента регистрируют излучение от пробы и образца, для которого известен полный химический состав. Исходя из известного химического состава и измеренной интенсивности от образца, рассчитывают интенсивность от унифицированного образца, по величине которой легко определить содержание элементов в пробе. Никаких дополнительных градуировок не требуется.

Новая версия способа ВЭРБА-РСФА отличается от предыдущих версий следующим. Хорошо известно [2], что интенсивность линии характеристического излучения атомов основных элементов несет в себе информацию о полном химическом составе пробы, поэтому сумма содержаний **дополнительных** элементов входит как определённый параметр в систему уравнений связи интенсивность - содержание, которую используют в способе ВЭРБА-РСФА. Поэтому открывается возможность рассчитать не только содержание каждого **основного** химического элемента, но и **сумму содержаний дополнительных** химических элементов.

Известно, что различие между размерами частиц образцовых материалов и пробы вносит существенную погрешность в результаты анализа. Это одна из причин, почему не имеют успеха традиционные способы анализа, которые требуют использования образцовых материалов для построения аналитических графиков. При применении способа сплавления эту проблему решают разрушением частиц во время сплавления и формирования гомогенных образцов. При применении способа ВЭРБА-РСФА нет потребности в построении ни единых графиков, ни других зависимостей с использованием образцовых материалов. Для проведения массового анализа для каждой аналитической линии нужен лишь один реперный образцовый материал (РОМ), который используют для определения интенсивности от унифицированного образца. Но один образец может быть РОМ для нескольких линий. Единным

требованием к такому образцу есть обеспечение надежной регистрации интенсивности этой линии (или линий). Надёжную регистрацию обеспечивает образец, содержащий от 5 до 20 % определяемого элемента. Поэтому одну из проб, химический состав которой известен, используют как РОМ для уменьшения влияния различия между размерами частиц. Для каждого отдельного типа проб и для каждого способа подготовки пробы можно применять свой РОМ. Имея сертифицированные образцовые материалы, можно проанализировать любую пробу по способу ВЭРБА-РСФА и в дальнейшем использовать ее как РОМ. Таким образом значительно сокращаются затраты сертифицированных образцовых материалов для массового анализа. Здесь мы презентуем реальные результаты применения способа ВЭРБА-РСФА для анализа шлака, шламов, клинкера, гипса и других порошкообразных материалов.

Для анализа было предложено 10 разных продуктов порошкообразных материалов (пыль с электрофилтра, глина, клинкер, гипс, бокситы, шлак, огарок, сланец, шлам и мел), включающих от 7 до 14 проб каждого продукта. Одна из этих проб служила РОМ для этой группы. Всего проанализировано 120 проб, которые являются стандартными образцами предприятия для градуирования при РСФА.

Группа из 8 основных химических элементов: Fe, Ti, Ca, K, S, Si, Al, Mg и дополнительные элементы полностью охватывают качественный состав всех 120 проб. Каждая проба содержит в неограниченном количестве дополнительные элементы от водорода до кислорода. Основные и дополнительные элементы образуют произвольные химические соединения.

Эксперимент проведен с использованием спектрометра рентгеновского многоканального типа СРМ-25 (анод - Rh, напряжение - 50 кВ), который регистрировал интенсивность 8 аналитических Ka-линий основных элементов. Порошкообразные пробы и РОМ (все их частицы проходили через сито 74 мкм) прессовали в таблетки.

Алгоритм компьютерной программы Zem41 содержит обработку интенсивности аналитической линии, расчеты содержания элементов по способу ВЭРБА-РСФА и формат выдачи результатов. На его основе создан компьютерный вариант программы Zem41 для операционной системы прибора.

Независимое одноразовое определение со-

держания - это анализ пробы следующим способом: интенсивность аналитической линии от пробы и РОМ регистрировали трижды и рассчитывали её среднее арифметическое значение, которое использовали для вычисления содержания.

Для **независимого повторного определения** проводили повторное изготовление таблеток пробы и РОМ для того, чтобы уменьшить влияние этой процедуры на результаты анализа. Таким путём было проведено 4 независимых определения содержания во всех пробах. Полученные содержания каждого элемента пересчитывали к содержаниям, которые соответствуют его высшему оксиду, для того чтобы обеспечить сопоставление полученных данных с данными химического анализа.

По полученным результатам было рассчитано среднее содержание высших оксидов СР и стандартная погрешность SP. Некоторые данные СР приведены в нечетных строчках табл. 1. В четных строчках приведены данные химического анализа. Следует отметить, что химическим методом анализа определяли лишь часть элементов, поэтому в табл. 1 поставлен знак "прочерк" там, где данные химического анализа отсутствуют.

Относительная стандартная погрешность определения содержания СР рассчитана из 4 независимых определений. Она не превышает 1 %, когда содержание СР > 10 % и 2 %, когда содержание 1 % < СР < 10 %. Погрешность возрастает от 2 до 30 % при уменьшении содержания СР от 1 до 0,001 %. Для примера в табл. 1 приведены результаты анализа некоторых проб каждого продукта.

Сопоставление данных рентгеноспектрального анализа и химического анализа позволило сделать следующие выводы. Почти для всего основного массива данных нет статистически значимых расхождений между двумя видами анализов. Количество результатов, которые имеют такие расхождения, составляет не более 10 % от общего числа полученных результатов. Результаты, которые имеют расхождения, не являются разбросанными статистически по всему массиву данных, а принадлежат к результатам определения содержания некоторых элементов пробы, тогда как результаты определения других элементов в этих пробах не имеют таких расхождений. Дополнительные исследования дали возможность утверждать, что такие расхождения обусловлены неопределенностью химического анализа.

Таблица 1

Содержание оксидов в образцах, % мас.

Проба	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Sum
Шлак	0,37	0,21	45,5	0,30	0,82	35,8	5,73	5,21	94,0
606	0,37	0,24	46,6	- ¹	-	36,5	5,83	5,18	-
Шлак	0,30	0,24	45,8	0,30	0,55	36,8	6,54	5,65	96,2
611	0,29	0,26	45,9	-	-	36,7	6,45	5,86	-
Шлам	2,61	0,26	41,1	0,45	0,66	15,7	4,04	0,68	65,8
116	2,65	-	41,6	-	-	15,3	4,07	-	-
Шлам	2,70	0,23	43,2	0,40	0,73	13,6	3,52	0,70	65,4
117	2,72	-	43,2	-	-	13,5	3,43	-	-
Мел	0,27	0,069	95,7	0,17	0,033	3,09	0,46	0,19	99,9
203	0,27	0,030	94,7	0,14	-	2,79	0,48	0,19	-
Мел	0,20	0,048	96,4	0,14	0,035	1,81	0,37	0,19	99,3
204	0,25	0,040	96,3	0,12	-	1,85	0,41	0,18	-
Клинкер	4,13	0,28	64,3	0,73	0,25	21,4	5,11	1,37	97,5
305	4,18	0,27	64,3	-	-	21,5	5,10	1,48	-
Клинкер	4,15	0,31	64,2	0,67	0,45	20,9	5,52	1,52	97,7
307	4,14	0,33	64,2	-	-	20,7	5,29	1,58	-
Гипс	0,58	0,14	27,9	0,46	38,0	2,49	0,53	0,039	70,1
402	-	-	-	-	37,8	-	-	-	-
Гипс	0,59	0,17	26,9	0,40	38,8	1,94	0,34	0,029	69,2
406	-	-	-	-	38,9	-	-	-	-
Бокситы	9,53	3,02	0,48	0,31	0,075	30,6	41,0	0,15	85,2
505	9,65	3,25	0,50	-	-	30,8	42,2	0,16	-
Бокситы	10,0	3,23	1,03	0,18	0,14	21,6	46,6	0,15	82,9
512	9,60	3,21	0,71	-	-	22,2	47,1	0,15	-
Пыль	3,60	0,015	60,6	0,66	0,49	19,7	4,82	0,003	89,9
фильтра 5	3,65	-	60,1	-	-	19,7	4,83	-	-
Пыль	3,56	0,014	58,3	0,81	0,49	18,5	4,67	0,003	86,3
фильтра 6	3,60	-	58,6	-	-	18,6	4,70	-	-
Глина	5,27	1,01	1,94	2,03	0,14	70,5	13,0	2,12	96,1
905	5,24	-	2,36	-	-	70,0	13,2	-	-
Глина	5,44	1,03	1,77	1,89	0,22	70,3	13,2	2,309	96,2
906	5,29	-	1,96	-	-	69,0	13,2	-	-
Огарок	72,4	0,27	2,23	0,19	2,26	17,6	2,45	0,44	79,2
702	72,4	0,31	2,14	-	2,22	17,1	2,42	-	-
Огарок	61,8	0,27	1,99	0,21	3,04	21,9	2,63	0,38	78,2
707	62,6	0,27	2,00	-	2,86	21,6	2,95	0,32	-
Сланцы	31,0	1,81	0,82	1,67	0,01	26,5	17,2	0,22	79,2
802	30,7	1,84	0,80	-	-	27,3	16,8	0,27	-
Сланцы	13,4	2,40	0,56	2,60	0,02	35,0	20,2	0,28	74,4
810	13,5	2,36	0,40	-	-	34,7	20,5	0,25	-

¹ - прочерк означает отсутствие результатов анализа

Предложенной методикой определяют содержание основных элементов и сумму содержаний дополнительных элементов. Если мы выдвинем

гипотезу о химических соединениях, которые содержит проба, то мы сможем рассчитать их количество и величину суммарного содержания до-

полнительных элементов, которые не вошли в эти соединения. Если эта гипотеза близка к истине, то сумма химических соединений в пробе будет равняться 100%. Рассмотрим две гипотезы на примере полученных нами результатов анализа.

Первая гипотеза. Мы предполагаем, что каждый основной элемент находится исключительно в высшем оксиде. Сумма оксидов была рассчитана для всех проб (см. табл. 1, последняя колонка "Sum"). По данным расчетов можно утверждать, что гипотеза о химическом составе шлака, мела, клинкера и глины близка к истине. Суммы химических соединений в этих пробах превышают 95%. Но эта гипотеза должна быть отброшена для пыли с электрофилтра, шлама, гипса, бокситов, огарка, сланцев, в которых содержание высших оксидов составляет от 65% до 95%.

Вторая гипотеза. Мы предполагаем, что в состав природного гипса входят:

- минерал гипс, который имеет формулу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- кальций, который не входит в состав минерала гипса;
- сера, которая не входит в состав минерала гипса;
- высшие оксиды основных элементов за исключением кальция и серы;
- Δsum - сумма содержаний дополнительных химических элементов, которые не входят ни в состав минерала гипса, ни в состав высших оксидов, указанных в пункте 4.

Таблица 2

Содержание минерала гипса, сопутствующих химических элементов и их соединений в природном гипсе, % мас.

№	Минерал гипс	Ca	S	Сумма оксидов*	Δsum **
401	87,6	0,00	0,001	3,06	9,37
402	82,0	0,90	0,0	4,31	13,0
403	61,4	4,23	0,0	5,96	28,6
404	83,6	0,62	0,0	5,98	10,1
405	79,7	1,01	0,0	5,36	14,1
406	82,7	0,0	0,29	3,52	13,7
407	84,6	0,17	0,0	3,08	12,5
408	90,4	0,0	0,21	2,87	6,95
409	78,5	2,24	0,0	6,33	13,3
410	83,9	0,50	0,0	4,87	11,1
411	83,9	0,37	0,0	5,97	10,4
412	81,6	0,25	0,0	4,22	14,3

* - оксиды: Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO ;

** - сумма содержаний дополнительных химических элементов, которые остались после формирования минерала гипса и высших оксидов основных элементов, за исключением кальция и серы.

Мы вычислили содержание каждого, указанного выше, компонента в природном гипсе. В табл. 2 приведены результаты расчета. Мы определили содержание минерала гипса в природном гипсе. Сумма Δsum находится в пределах от 7 до 28%. Такая сумма содержаний несвязанных дополнительных элементов подтверждает, что каждая проба имеет достаточное количество дополнительных элементов для формирования минерала гипса. Кальций, не связанный в минерале гипсе, образует соединения типа CaCO_3 , о чем свидетельствуют данные образца 403. К тому же и другие основные элементы образуют не высшие оксиды (как мы предполагали), а другие химические соединения.

Выводы

Новая версия рентгеноспектрального способа ВЭРБА-РСФА была использована для анализа порошкообразных материалов, которые содержат неизвестное количество так называемых дополнительных элементов: от водорода до кислорода. Анализ ведется без сплавления пробы с бурой, что обеспечивает определение содержания всех элементов с атомными номерами $Z > 10$ без повышения границы обнаружения, как это происходит при сплавлении пробы.

Следует особо отметить, что способ ВЭРБА-РСФА является первым способом, который обеспечивает надежное определение суммы содержаний дополнительных элементов: от водорода до кислорода. Такую возможность обеспечила оригинальная система связи интенсивность - содержание способа ВЭРБА-РСФА. Это самодостаточная система дает возможность проведения массового анализа с использованием лишь одного РОМ, который можно выбрать из тех проб, которые анализируют, и определить его состав либо этим же способом ВЭРБА-РСФА, либо любым другим. Таким путём влияние различия в размерах частиц пробы и образцового материала ликвидируется. Не существуют ограничения на вариации содержаний элементов в анализируемых пробах.

Разнородные объекты анализа (пыль с электрофилтра, глина, клинкер, гипс, бокситы, шлак, огарок, сланец, шлам и мел) проанализированы единой методикой и единой программой. Полученные результаты имеют обычную для этого способа стандартную погрешность 1 - 2%. Наличие результатов определения суммы содержаний дополнительных элементов даёт возможность проверять гипотезы о возможном минералогическом составе пробы. Надежно установлено, что глина, клинкер, шлак и мел состоят из высших оксидов.

Проведено быстрое определение содержания минерала гипса в природном гипсе. Эти данные

обеспечивают надежный контроль при управлении технологическими процессами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Verkhovodov P. O. Routine X-ray Fluorescence Spectrometric Analysis by VERBA-XRF // Adv. in X-ray analysis. 1997. V.40. P.318-331.
2. Верховодов П. А. Рентгеноспектральный анализ. Раздельный учет физических процессов. Киев: Наукова думка, 1992. 234 с.

3. Патент СССР 1691724 Мкл⁴ G 01 N 23.223. Способ рентгенофлуоресцентного анализа многокомпонентного образца, содержащего N определяемых элементов / П. А. Верховодов. – № 4770741; Заяв. 09.10.89; Оpubл. 15.11.91, Бюллетень № 42.7 с.

* * * * *

ROUTINE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF POWDER MATERIALS USING "VERBA-XRF" MODE P.O.Verkhovodov

A new version of "VERBA-XRF" x-ray fluorescent analysis was developed for determination of contents of principal elements with atomic numbers $Z > 10$ and the sum of the contents of complementary elements with $Z < 9$ in powder materials without alloying with borax. An original set of equations of relations between intensity and content provides determination of the sum of the contents of elements with $Z < 9$. Analysis was made on 120 samples of the following products: dust from electric filters, clay, clinker, gypsum, bauxite, slag (dross), candle-end, shale (schist), mud and chalk. The obtained results of determination of the contents of the following elements: Fe, Ti, Ca, K, S, Si, Al, and Mg have relative standard error of 1-2%. The availability of the value of the sum of contents of the complementary elements provided the possibility to determine chemical compositions in samples. It was determined that clay, clinker, slag and chalk consist of the highest oxides, and the content of mineral gypsum in natural gypsum was calculated.
