

В.В. Загородний

## ОБ ОЦЕНКЕ ВАРИАНТОВ МЕТОДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА РУДОМИНЕРАЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Приведены результаты исследований, положенных в основу разработки методики рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) гетерогенной рудоминералометаллической композиции, применяемой в производстве сварочной порошковой проволоки ПП-АН8. Показано преобладание абсорбционных эффектов над эффектами подвозбуждения. Для расчета массовых долей элементов рассмотрена возможность использования трех уравнений связи —  $\alpha$ -коррекции, способа с применением  $\lambda_{\text{эф}}$  первичного возбуждающего спектра и  $\Delta\mu$ -коррекции. Указан способ подготовки проб к анализу. Выполнена метрологическая аттестация выбранного метода расчета массовых долей.

Порошкообразные рудоминералометаллические смеси (композиты) широко используют в производстве сварочных материалов в качестве промежуточных технологических продуктов при изготовлении покрытия электродов и сердечников порошковых проволок (ПП). Присутствие в смесях тех или иных компонентов определяется их сварочно-технологическими свойствами (создание и формирование сварного шва заданного химического состава, имеющего определенные механические характеристики, способные выдержать динамические и статические нагрузки в процессе эксплуатации сварного соединения). При контроле качества изготовления электродов и ПП основное внимание, согласно действующей нормативно-технической документации приемо-сдаточных испытаний, уделяется контролю механических характеристик и химического состава сформированного сварного шва. Этот вид испытаний качества наиболее трудоемкий и дорогостоящий. Между тем химический состав и механические характеристики сварного шва могут быть установлены по регрессионным соотношениям между химическим составом используемой смеси и химическим составом и механическими характеристиками сварного шва, по примеру определения механических свойств проката [1].

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), способный дать результат за ограниченный промежуток времени, достаточный для корректировки состава смеси, в случае обнаружения сбоя при дозировке компонентов в процессе ее изготовления — один из наиболее подходящих методов контроля химического состава подобных технологических продуктов. Цель настоящей работы — описание исследований, положенных в основу разработки методики РФА рудоминералометаллической смеси, используемой при производстве

ПП марки ПП-АН8. Порошковая проволока ПП-АН8 предназначена для сварки конструкций из углеродистых и низколегированных сталей и содержит в своем составе железный порошок, ферросилиций марки ФС-45, низкоуглеродистый ферромарганец, рутил, полевой шпат, кремнефтористый натрий. Контролируемыми элементами являются Na, Al, Si, K, Ti, Mn, Fe.

Выбор способа расчета массовых долей определяется величинами межэлементных влияний, обусловленными количественными соотношениями элементов в рассматриваемой смеси. Особенностью данной композиции является преобладание содержания трех элементов — Ti, Mn, Fe, что должно привести к особенностям межэлементных эффектов. Расчеты межэлементных влияний выполняли по известным соотношениям [3] с использованием программы [4] для экспериментально выбранных условий возбуждения флуоресцентного рентгеновского излучения аналитических линий определяемых элементов. Для каждого определяемого элемента группы проб рассчитывали следующие параметры: дополнительное возбуждение аналитической линии излучением матрицы ( $\gamma$ ), величину поглощения первичного и флуоресцентного излучения (в условных единицах) анализируемой пробой ( $\eta$ ), эффективные длины волн первичного возбуждающего спектра ( $\lambda_{\text{эф}}$ ), массовые коэффициенты поглощения (МКП) первичного ( $\mu_{\lambda}$ ) и флуоресцентного излучений ( $\mu_i$ ) определяемого элемента анализируемыми пробами; поправки на поглощение ( $K_1$ ) и дополнительное возбуждение ( $K_2$ ). Состав проб, для которых были выполнены эти и последующие расчеты, включал составы механических лабораторных смесей, приготовленных для отработки методики РФА, и составы, полученные по  $D$ -оптимальному плану [17] для последующего технологического эксперимен-

Т а б л и ц а 1

Диапазон изменения массовых долей (%), дополнительное возбуждение ( $\gamma$ ), поглощение ( $\eta$ ), эффективные длины волн ( $\tilde{\lambda}$ ), массовые коэффициенты поглощения первичного ( $\mu_\lambda$ ) и флуоресцентного ( $\mu_i$ ) излучений, поправки на поглощение ( $K_1$ ) и дополнительное возбуждение ( $K_2$ ) для элементов шихты ПП-АН8

Параметр	Na	Al	Si	K	Ti	Mn	Fe
Диапазон*	0.098–1.36	0.095–0.67	1.00–7.01	0.12–0.81	11.42–25.42	4.45–17.8	36.57–65.60
$\gamma$	0.043–0.048	0.046–0.052	0.046–0.054	0.109–0.133	0.128–0.189	0.016–0.040	0.000
$\eta$	0.954–0.959	0.950–0.957	0.949–0.956	0.883–0.902	0.841–0.887	0.962–0.984	1.000
$\tilde{\lambda}$ , Å	4.130–4.160	4.131–4.158	4.099–4.130	1.359–2.986	1.293–2.249	1.302–1.893	1.346–1.361
$\mu_\lambda$	477–486	477–487	430–495	174–183	153–176	148–171	149–176
$\mu_i$	7220–8355	2760–3180	1820–2080	330–386	143–171	127–175	102–141
$K_1$	0.883–1.020	0.887–1.018	0.887–1.018	0.909–1.041	0.958–1.023	0.947–1.159	0.961–1.121
$K_2$	1.000	1.000	1.000	0.986–1.007	0.989–1.042	0.992–1.015	1.000

\* Остальное – содержание F и O в диапазоне 0.24–3.03, 9.39–23.80 соответственно; расчеты выполнены для следующих экспериментальных условий возбуждения флуоресцентного излучения аналитических  $K_\alpha$ -линий определяемых элементов: полихроматическое первичное излучение палладиевого анода (учитывали 7 основных линий), напряжение рентгеновской трубки 25 кВ, толщина Ве-окна — 250 мкм, угол падения на образец первичного излучения  $\varphi=90^\circ$ , угол отбора флуоресцентного излучения  $\Psi=30^\circ$ .

та. Всего было использовано 70 вариантов композиций. Диапазон изменения массовых долей определяемых элементов и результаты расчетов указаны в табл. 1.

Материалы рассматриваемых смесей содержат элементы, являющиеся соседями в Периодической системе, что определяет особенности межэлементных влияний. Установлено, что величины дополнительного возбуждения ( $\gamma$ ) аналитической линии определяемого элемента А излучением матрицы для Na, Al, Si, K не превышают 10 %; для Ti изменяются в пределах до 150 %, для Mn — до 80 %. Абсолютная величина  $\gamma$  для всех элементов меньше единицы. Поэтому поправка  $K_2$  изменяется в узком диапазоне (не превышающем 5 %). Абсорбционный эффект является преобладающим матричным эффектом, величина  $\eta$  изменяется в узком диапазоне и близка к единице для всех элементов, а поправка  $K_1$  может изменяться на величину свыше 20 %. Эффективные длины волн первичного возбуждающего спектра, рассчитанные с применением обобщенной теоремы о среднем, не постоянны и существенно зависят от химического состава. Для элементов K, Ti, и Mn они могут изменяться почти в два раза. Массовые коэффициенты поглощения (МКП) для эффективной длины волны первичного возбуждающего спектра Ti, Mn, Fe сопоставимы с МКП для аналитической линии этих элементов. Пренебрежение поправкой  $K_2$  не приведет к погрешностям,

превышающим допустимые при анализе сложных технологических смесей. Из-за непостоянства  $\tilde{\lambda}_{\gamma\phi}$  ряда элементов применение в расчетах поглощающих характеристик первичного излучения одного значения  $\tilde{\lambda}_{\gamma\phi}$  для анализируемых проб и образца сравнения может привести к значительным погрешностям [5]. Необходимо установить, чем вызвано такое непостоянство и на основе этого выбрать способы расчета массовых долей, учитывающие это непостоянство в явном или неявном виде.

Зависимость эффективных длин волн ряда определяемых элементов — K, Ti, Mn и Fe — от химического состава для принятых условий возбуждения обусловлена селективным поглощением первичного излучения этими элементами. Функция  $P(\lambda)=g(\lambda)\cdot f(\lambda)$  [6], используемая при расчетах эффективных длин волн, в интервале  $[\lambda_0, \lambda_k^A]$ , где  $\lambda_0$  — длина волны коротковолновой границы тормозного спектра;  $\lambda_k^A$  — длина волны К-края поглощения определяемого элемента А (при анализе по К-спектрам), может иметь скачки, связанные с наличием К-скачков поглощения в этом интервале элементов, атомный номер которых больше атомного номера определяемого элемента А. Скачки функции  $P(\lambda)$  обусловлены скачками функции  $f(\lambda)$ . Как показано в работах [5, 7, 8], между величинами  $\tilde{\lambda}_K$ ,  $\tilde{\lambda}_{Ti}$ ,  $\tilde{\lambda}_{Mn}$  и скачками соответствующих функций  $\Delta f^A(\lambda)$  может быть установлена функциональная связь. Величины скач-

ков рассчитывают как сумму разности функций  $f^A(\lambda)$  с длинами волн, ближайшими за К-краями поглощения "мешающих" элементов  $B_i$ ,  $\sum_{i=1}^n f(\lambda_{\text{K}}^{B_i} + 0.001A^0)$ , и перед К-краями поглощения этих же элементов,  $\sum_{i=1}^n f(\lambda_{\text{K}}^{B_i} - 0.001A^0)$ :

$$\Delta f^A(\lambda) = \sum_{i=1}^n [f(\lambda_{\text{K}}^{B_i} + 0.001) - f(\lambda_{\text{K}}^{B_i} - 0.001)], \quad (1)$$

где суммирование ведут по количеству  $n$  "мешающих" элементов, длины волн К-краев поглощения которых попадают в диапазон  $[\lambda_0, \lambda_{\text{K}}^A]$ . Например, для марганца:

$$\Delta f^{\text{Mn}}(\lambda) = f^{\text{Mn}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Fe}} + 0.001) - f^{\text{Mn}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Fe}} - 0.001), \quad (2)$$

а для калия

$$\Delta f^{\text{K}}(\lambda) = [f^{\text{K}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Fe}} + 0.001) + f^{\text{K}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Mn}} + 0.001) + f^{\text{K}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Ti}} + 0.001)] - [f^{\text{K}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Fe}} - 0.001) + f^{\text{K}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Mn}} - 0.001) + f^{\text{K}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Ti}} - 0.001)]. \quad (3)$$

Для расчета скачка  $\Delta f^A(\lambda)$  могут быть использованы соотношения [8], содержащие также отношения величин  $f^A(\lambda_{\text{K}} + 0.001)$  и  $f^A(\lambda_{\text{K}} - 0.001)$ :

$$\Delta f^A(\lambda) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{f^A(\lambda_{\text{K}}^{B_i} + 0.001)}{f^A(\lambda_{\text{K}}^{B_i} - 0.001)} \right]. \quad (4)$$

Соотношение (4) для марганца имеет одно, для калия — три слагаемых.

Расчетами установлено, что  $\tilde{\lambda}_{\text{Mn}}$  имеет две группы значений — в области длин волн, меньших длины волны К-края поглощения железа (в интервале значений 1.300—1.360 Å) и за К-краем поглощения железа (в интервале значений 1.750—1.893 Å). Зависимость  $\tilde{\lambda}_{\text{Mn}}$  от скачков поглощения железа в функции  $\Delta f^{\text{Mn}}(\lambda)$  показана на рис. 1 для обоих интервалов  $\tilde{\lambda}_{\text{Mn}}$ . Подробная интерпретация такой зависимости дана в работе [8] и связана с изменением в пробах массовой доли железа, что влечет за собой перераспределение вкладов участков тормозного спектра в возбуждение флуоресцентного излучения марганца. Вторая группа значений  $\tilde{\lambda}_{\text{Mn}}$  (рис. 1, б) характерна для проб с относительно низким содержанием железа (в диапазоне

36—54 %). При использовании в расчетах  $\Delta f^{\text{Mn}}(\lambda)$  соотношения (4) получены зависимости аналогичного вида. Для титана получены три группы значений  $\tilde{\lambda}_{\text{Ti}}$  — в области длин волн, меньших длины волны К-края поглощения железа (интервал 1.293—1.430 Å); непосредственно перед длиной волны К-края поглощения марганца (в интервале 1.800—1.885 Å) и в области длин волн, примыкающих к длине волны К-края поглощения титана с его коротковолновой стороны (до длины волны К-края поглощения титана, в интервале 2.100—2.250 Å). Наличие трех групп значений  $\tilde{\lambda}_{\text{Ti}}$  отражает влияние скачков поглощения железа и марганца, обусловленное изменением массовой доли этих элементов, и перераспределением в связи с этим участков тормозного спектра, реально возбуждающих флуоресцентное излучение титана. Наиболее вероятные величины  $\tilde{\lambda}_{\text{Ti}}$  расположены вблизи длины волны К-края поглощения титана (2.100—2.250 Å). Зависимость  $\tilde{\lambda}_{\text{Ti}}$  от суммарной разности скачков поглощения железа и марганца в

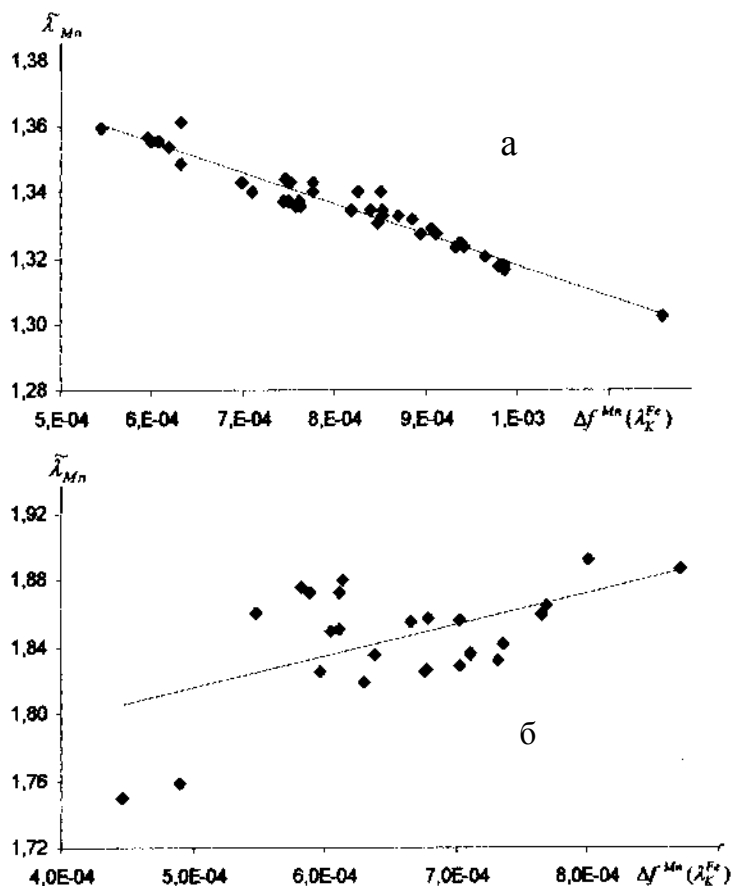


Рис. 1. Зависимость эффективной длины волны марганца, Å, от скачков функции  $\Delta f^{\text{Mn}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Fe}})$  в интервале перед (а) и за (б) длиной волны К-края поглощения железа, рассчитанных по соотношению (2).

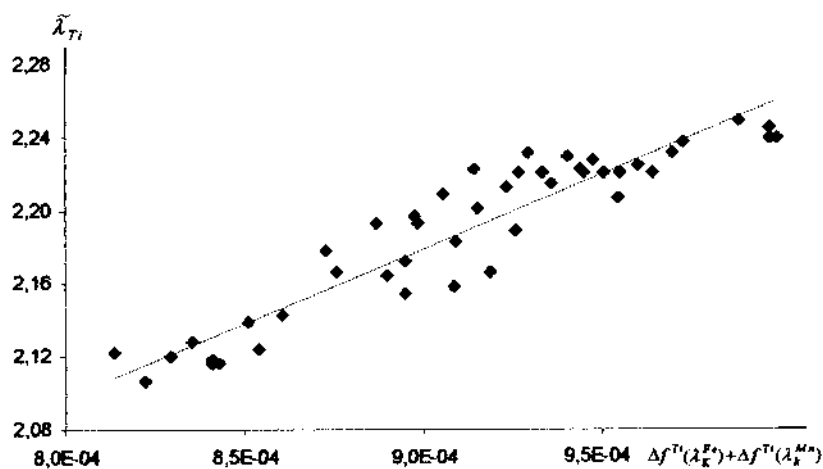


Рис. 2. Зависимость эффективной длины волны титана, Å, от скачков функции  $\Delta f^{\text{Ti}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Fe}}) + \Delta f^{\text{Ti}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Mn}})$  в интервале перед длиной волны К-края поглощения титана.

функции  $\Delta f^{\text{Ti}}(\lambda)$  в указанном интервале длин волн показана на рис. 2. Для двух других интервалов длин волн зависимости аналогичны показанным на рис. 1, а и характерны для проб с относительно высоким суммарным содержанием в них железа и марганца.

Между длинами волн коротковолновой границы тормозного спектра  $\lambda_0$  и К-краем поглощения калия находятся скачки поглощения трех элементов. Эффективная длина волны  $\tilde{\lambda}_{\text{K}}$  имеет четыре группы значений: в области длин волн, меньших длины волны К-края поглощения железа (в интервале 1.360—1.440 Å); между длинами волн К-краев поглощения железа и марганца (интервал 1.860—1.880 Å); марганца и титана (интервал 2.150—2.390 Å); за длиной волны К-края поглощения титана (в интервале 2.780—2.990 Å). Наиболее вероятные значения  $\tilde{\lambda}_{\text{K}}$  расположены в последнем интервале. Зависимость  $\tilde{\lambda}_{\text{K}}$  от суммарной разности скачков поглощения железа, марганца и титана в этом интервале показана на рис. 3. Для других интервалов изменения  $\tilde{\lambda}_{\text{K}}$  коррелируют лишь с длинами волн К-скачков поглощения титана в функции  $\Delta f^{\text{K}}(\lambda)$  — элемента, наиболее близкого по атомному номеру к калию.

Эффективные длины волн первичного возбуждающего спектра натрия, алюминия, кремния отличаются относительным постоянством, так как флуоресценцию этих элементов возбуждает смешанное излучение:  $\tilde{\lambda}_{\text{эф}}$  этих элементов

близки к средней величине длин волн в этом интервале тормозного и характеристического возбуждающего спектра.

Таким образом, изменение массовых долей и величин скачков поглощения "мешающих" элементов в интервале  $[\lambda_0, \lambda_{\text{K}}^{\text{A}}]$  приводит к эффектам селективного поглощения первичного излучения, перераспределению возбуждающих флуоресцентное излучение участков тормозного спектра, непостоянству и многозначности эффективных длин волн определяемых элементов А.

Как следует из изложенного,  $\tilde{\lambda}_{\text{A}}$  и  $\Delta f^{\text{A}}(\lambda)$  могут быть связаны регрессионным соотношением вида:

$$\tilde{\lambda}_{\text{A}} = a_{0,\text{A}} + a_{1,\text{A}} \cdot \Delta f^{\text{A}}(\lambda), \quad (5)$$

где в качестве  $\Delta f^{\text{A}}(\lambda)$  могут быть использованы для определяемых элементов А соотношения вида (1) или (4). Вид функции  $\Delta f^{\text{A}}(\lambda)$  определяет точность аппроксимации функциональной связи (5).

Выбор способа расчета массовых долей определяемых элементов анализируемых проб данной рудоминералометаллической композиции связан с установленными особенностями межэлементных влияний — преобладанием абсорбционных эффектов над эффектами подвозбуждения, наличием эффекта селективного поглощения первичного излучения для ряда определяемых элементов

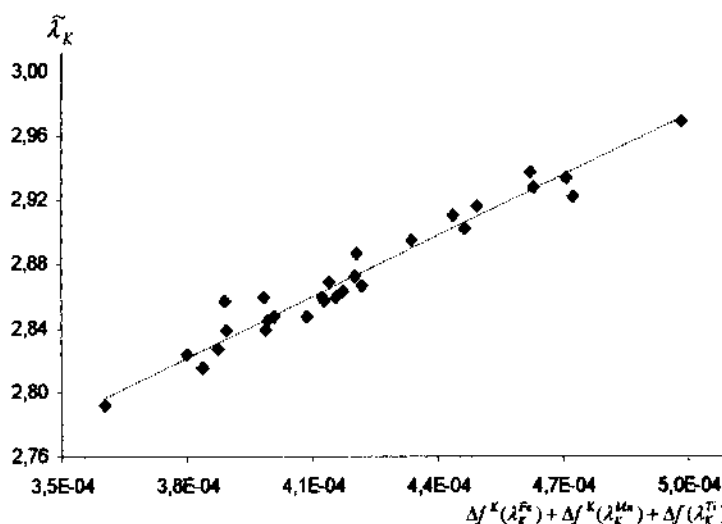


Рис. 3. Зависимость эффективной длины волны калия, Å, от скачков функции  $\Delta f^{\text{K}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Fe}}) + \Delta f^{\text{K}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Mn}}) + \Delta f^{\text{K}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Ti}})$  в интервале за длиной волны К-края поглощения калия.

и зависимостью эффективных длин волн первичного возбуждающего спектра от химического состава. Для расчета массовых долей элементов при РФА разнообразных материалов применяют универсальное уравнение связи — метод фундаментальных параметров (МФП) [2, 16]. Применение МФП в общем виде к рассматриваемой сложной гетерогенной композиции может не обеспечить сходимость итерационного процесса к действительным массовым долям определяемых элементов анализируемых проб [19]. Использование упрощенных уравнений связи в условиях постоянства некоторых параметров при анализе конкретных однотипных объектов дает возможность обеспечить сходимость [5, 8]. Исследовали применимость трех таких уравнений:  $\alpha$ -коррекции в варианте, изложенном в работе [9]; варианта МФП с использованием эффективной длины волны первичного излучения в расчете поглощающих характеристик проб определяемого элемента, [10]; способа  $\Delta\mu$ -коррекции [7, 8]. Способ  $\alpha$ -коррекции используют для анализа горных пород. Достоинства его связаны со способом определения коэффициентов влияния, не привязанных к диапазону вариации состава, являющимися универсальными для конкретных условий возбуждения рентгеновской флуоресценции. Вариант МФП с эффективной длиной волны также используют в расчете массовых долей при РФА горных пород [6]. Этот способ позволяет в явном виде учесть непостоянство эффективных длин волн первичного возбуждающего излучения. Горные породы формально-упрощенно можно считать бинарной или тройной смесью компонентов ( $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ , иногда  $\text{MgO}$ ) с добавками примесей, и использование этих двух способов расчета массовых долей для проб рассматриваемого композита, в котором преобладает содержание трех элементов, оправдано. В способе  $\Delta\mu$ -коррекции в явном виде можно учитывать непостоянство эффективных длин волн определяемых элементов.

При расчете массовых долей в способе  $\alpha$ -коррекции решали систему уравнений вида:

$$C_i = \frac{I_i}{I_i^{0.c}} \cdot C_i^{0.c} \cdot \frac{1 + \sum_j \alpha_{ij} C_j}{1 + \sum_j \alpha_{ij} C_j^{0.c}}, \quad (6)$$

где  $I_i$ ,  $I_i^{0.c}$  — интенсивности аналитической линии  $i$ -го определяемого элемента анализируемой пробы и образца сравнения (о.с);  $\alpha_{ij}$  — коэффициенты влияния, взятые из работы [9];  $C_j$ ,  $C_j^{0.c}$  — массовые доли  $j$ -х элементов в пробе и образце сравнения.

При использовании варианта МФП с эффективной длиной волны авторы [10] полагали, что  $\tilde{\lambda}_{\text{эф}}$  определяемых элементов анализируемых проб и образца сравнения имеют одинаковую величину. Ими установлено, что погрешности такого упрощения при расчете поправок  $K_1$  и  $K_2$  не превышают 0.5 %, если в качестве образца сравнения для всех типов горных пород брать средний состав. Однако в отличие от РФА горных пород, как показано выше, использование одного значения  $\tilde{\lambda}_{\text{эф}}$  для образца сравнения и анализируемых проб может привести к значительным погрешностям. Поэтому в алгоритме расчета массовых долей этого способа на каждом шаге итерации вычисляли новые значения эффективных длин волн определяемых элементов в поправке на поглощение. Массовые доли рассчитывали по соотношению:

$$C_i = C_{0,i} K_1, \quad (7)$$

где  $C_{0,i} = I_i / I_i^{0.c} \cdot C_i^{0.c}$  — нулевое приближение;  $K_1$  — поправка на поглощение:

$$K_1 = \frac{(\chi_{\lambda} + \chi_{\lambda'})^{\text{пр}}}{(\chi_{\lambda} + \chi_{\lambda'})^{0.c}}, \quad (8)$$

здесь  $\chi_{\lambda} = \mu_{\lambda} / \sin \varphi$ ;  $\chi_{\lambda'} = \mu_{\lambda'} / \sin \phi$ ;  $\mu_{\lambda}$  и  $\mu_{\lambda'}$  — МКП  $i$ -го определяемого элемента для эффективной длины волны первичного излучения и аналитической линии соответственно;  $\varphi$  и  $\phi$  — угол падения первичного излучения и отбора флуоресцентного излучения соответственно. Индекс "пр" относится к анализируемой пробе, "о.с" — к образцу сравнения.

В методе  $\Delta\mu$ -коррекции поправку  $K_1$  каждого определяемого элемента представляли в виде линейного регрессионного соотношения:

$$K_1 = a_{0,i} + a_{1,i} \Delta\chi_{\Sigma,i}, \quad (9)$$

где  $a_{0,i}$ ,  $a_{1,i}$  — коэффициенты регрессии;

$$\Delta\chi_{\Sigma,i} = (\chi_{\lambda} + \chi_{\lambda'})^{0.c} - (\chi_{\lambda} + \chi_{\lambda'})^{\text{пр}}. \quad (10)$$

С учетом этого для расчета массовой доли определяемых элементов использовали систему уравнений способа  $\Delta\mu$ -коррекции:

$$C_i = C_{0,i} (a_{0,i} + a_{1,i} \Delta\chi_{\Sigma,i}), \quad (11)$$

где  $C_{0,i}$  — нулевые приближения, как в соотношении (7). При решении системы уравнений (11) на каждом шаге итераций уточняли  $\tilde{\lambda}_{\text{эф}}$  по соотношению (5). Указанное соотношения для калия, титана и марганца аппроксимировали полиномом 1-й степени, где для функции  $\Delta\mu^A(\lambda)$  использовали выражения вида (1), (4). Предваритель-

ная статистическая обработка зависимостей вида (5) позволила выбрать вид функции (1) или (4) и количество слагаемых в этих соотношениях по наибольшей точности аппроксимации полученной регрессионной связи. Установлено, что в качестве  $\Delta f^A(\lambda)$  необходимо брать соотношения вида (4). Для марганца наиболее высокий коэффициент аппроксимации ( $R^2=0.9632$ ) получен для значений  $\tilde{\lambda}_{Mn}$  в области перед длиной волны К-края поглощения железа. Для титана в соотношении (4) необходимо брать 2 слагаемых, учитывающих вклады скачков поглощения марганца и железа для значений  $\tilde{\lambda}_{Ti}$  в области перед длиной волны К-края поглощения титана ( $R^2=0.9469$ ). Для калия в этом же соотношении (4) необходимо брать одно слагаемое, отражающее влияние скачков поглощения только титана как элемента, наиболее близкого спектроскопически к калию. Наибольший коэффициент аппроксимации ( $R^2=0.9855$ ) получен для значений  $\tilde{\lambda}_K$  перед длиной волны К-края поглощения титана и за длиной волны К-края поглощения марганца. Коэффициенты регрессии для аппроксимации зависимости (9) приведены в табл. 2. В качестве численного алгоритма в расчете массовых долей использовали метод простых итераций [11]. Цикл расчетов завершали, когда

$$|C_{A,n-1} - C_{A,n}| \leq \varepsilon_A, \quad (12)$$

здесь  $\varepsilon_A$  характеризовала суммарную погрешность определения элемента А. Установлено, что для всех величин  $\varepsilon_A$  (0.01 % мас.) итерации сходятся за 3–5 шагов во всем интервале изменения массовых долей. Точность расчета массовых долей каждым из способов оценивали по величине относительной погрешности с использованием теоретических интенсивностей определяемых элементов. Величину относительной погрешности

Т а б л и ц а 2

**Коэффициенты регрессии при аппроксимации зависимости  $K_1 = f(Dm_S)$**

Определяемый элемент	$a_0$	$a_1$	$R^2$
Na	0.9996	$-6.0 \cdot 10^{-5}$	0.998
Al	0.9995	$-1.0 \cdot 10^{-4}$	0.998
Si	0.9995	$-2.0 \cdot 10^{-4}$	0.997
K	1.0001	$-1.1 \cdot 10^{-3}$	0.996
Ti	1.0016	$-1.7 \cdot 10^{-3}$	0.976
Mn	1.0003	$-2.3 \cdot 10^{-3}$	0.993
Fe	0.9997	$-2.6 \cdot 10^{-3}$	0.997

расчета массовых долей вычисляли по уравнению:

$$\delta_A = \frac{C_A^{\text{расч}} - C_A^{\text{д}}}{C_A^{\text{д}}}, \quad (13)$$

где  $C_A^{\text{расч}}$  — массовая доля элемента А, рассчитанная одним из исследуемых способов расчета;  $C_A^{\text{д}}$  — действительная массовая доля элемента А в данной смеси.

Оценку стандартного отклонения погрешности выполняли по соотношению

$$S_{\delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{\delta}_A - \delta_{A,i})^2}{n-1}}, \quad (14)$$

где  $\bar{\delta}_A$  — среднее значение величины  $\delta_A$ , рассчитанное по  $n$  пробам:

$$\bar{\delta}_A = \frac{\sum_{k=1}^n \delta_{A,k}}{n} \quad (15)$$

(в идеале соотношения (14) и (15) стремятся к 0). Расчеты величин (14) и (15) были выполнены для всех определяемых элементов каждым из исследуемых способов расчета массовых долей и приведены в табл. 3. Из нее следует, что стандартные отклонения  $S_{\delta}$  определения элементов всех сравниваемых способов при расчете по теоретическим интенсивностям статистически не различимы.

Для отработки методики в реальных условиях проведения анализа были подготовлены градуировочные и контрольные смеси. Компоненты смесей отбирали с линии приготовления реальных промышленных ПП с последующим многократным определением их состава химическими методами. При контроле состава готовых смесей интенсивность аналитических линий определяемых элементов измеряли на рентгеновском многоканальном спектрометре СРМ-20М, имеющем рентгеновскую трубку БХВ-13 с палладиевым анодом. Рентгеновская трубка работала в режиме 25 кВ, 70 мА. Спектрометр снабжен каналами для измерения интенсивности аналитических  $K_{\alpha}$ -линий Na, Al, Si, K, Ti, Mn, Fe.

В реальной порошкообразной рудоминералометаллической композиции гранулометрический состав компонентов может изменяться в пределах, предусмотренных техническими условиями. Это может оказывать влияние на результат определения элементного состава смеси. Для иллюстрации влияние размера частиц одного из компо-

Т а б л и ц а 3

Величины, характеризующие погрешности результатов анализа при различных способах расчета массовых долей с использованием теоретических и экспериментальных интенсивностей определяемых элементов

Определяемый элемент	Теоретические интенсивности						Экспериментальные интенсивности					
	α-коррекция		способ с $\tilde{\lambda}_{эф}$		Δμ-коррекция		α-коррекция		способ с $\tilde{\lambda}_{эф}$		Δμ-коррекция	
	$\bar{\delta}_A$	Sδ	$\bar{\delta}_A$	Sδ	$\bar{\delta}_A$	Sδ	$\bar{\delta}_A$	Sδ	$\bar{\delta}_A$	Sδ	$\bar{\delta}_A$	Sδ
Na	0.0302	0.0321	0.0178	0.0224	0.0108	0.0165	-0.1606	0.578	0.0765	0.303	0.2230	0.764
Al	0.0248	0.0578	0.0109	0.0530	0.0187	0.0591	0.1510	0.161	0.0396	0.136	0.0877	0.212
Si	0.0169	0.0856	0.0124	0.0322	0.0030	0.0819	-0.1377	0.124	0.0009	0.140	0.0013	0.142
K	0.0355	0.0850	0.0244	0.0799	0.0206	0.0813	-0.0671	0.117	0.0256	0.144	0.0223	0.139
Ti	0.0043	0.0136	-0.0096	0.0156	-0.0169	0.0269	-0.0497	0.071	-0.0095	0.042	-0.0186	0.057
Mn	0.0037	0.0121	-0.0030	0.0122	-0.0063	0.0171	0.0334	0.106	-0.0105	0.091	-0.0107	0.094
Fe	-0.0079	0.0133	0.0014	0.0119	0.0043	0.0149	0.0328	0.032	0.0075	0.028	0.0093	0.030

нентов — ферромарганца — на изменение интенсивности  $K_{\alpha}$ -линий марганца, железа и титана показано на рис. 4. Изучаемая трехкомпонентная смесь имитировала композицию шихты ПП-АН8, поскольку в ней присутствовали только железный порошок, рутил и ферромарганец — из этих компонентов на 85—90 % состоит реальная смесь. Гранулометрический состав ферромарганца в смесях изменяли последовательно от 300 до 15 мкм, гранулометрический состав железного порошка и рутила в этих смесях был представлен полидисперсными порошками одинакового, но индивидуального для каждого компонента распределения частиц по размерам. Интенсивности  $K_{\alpha}$ -линий железа, марганца и титана измеряли в данном эксперименте на приборе БАРС-3 (Мо-анод,

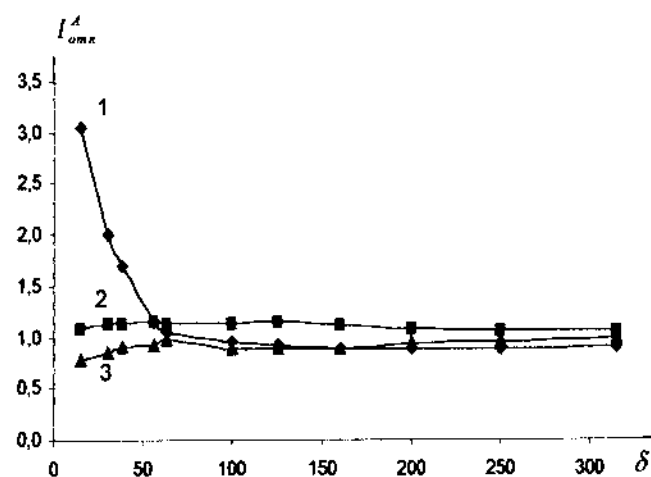


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности аналитических  $K_{\alpha}$ -линий марганца (1), титана (2) и железа (3) от размера частиц ферромарганца (мкм).

24 кВ), материал смесей помещали в кювету прибора в состоянии свободной насыпки, слегка придавливая предметным стеклом. Интенсивность  $K_{\alpha}$ -линии марганца с изменением размера частиц ферромарганца варьируется в значительных пределах, что связано с изменением числа излучаемых частиц ферромарганца в единице объема излучающего слоя излучателей [18]. Из-за эффектов обволакивания [12] частицами малых размеров ферромарганца интенсивность  $K_{\alpha}$ -линий титана и железа уменьшается, что может вносить значительную погрешность в результаты их определения. Аналогичные эффекты могут быть при изменении размера частиц остальных компонентов смеси. Традиционный способ гомогенизации — получение литых стеклообразных дисков сплавлением с флюсом — не пригоден из-за наличия большого количества металлических порошков и ферросплавов. По этой же причине другой традиционный способ — измельчение — также непригоден. Как показано в работе [13], трехминутное измельчение проб смеси ПП-А8 в измельчителе HSM-100 фирмы Herzog приводит к росту интенсивностей  $K_{\alpha}$ -линии железа и уменьшению интенсивности других элементов в результате эффекта обволакивания. Однако в полидисперсной смеси влияние гранулометрического состава на интенсивность аналитических линий определяемых элементов сглажено, а в стабильном технологическом процессе гранулометрический состав компонентов практически постоянен. При ограниченном времени для проведения анализа обеспечить необходимую оперативность можно путем отказа от традиционных и малоэффективных способов пробоподготовки и выполнять анализ прессован-

ных полидисперсных таблеток-излучателей из порошков шихты непосредственно после ее отбора из смесителя. Для улучшения точности результатов анализа необходимо найти (ввиду неоднородности смеси) оптимальное число параллельных анализируемых проб.

Как показано в работе [13], дисперсия определения массовых долей элементов быстро уменьшается при переходе от  $n=2$  к  $n=8-10$ , где  $n$  — число параллельных излучателей, изготовленных после домешивания в течение 10—15 мин отобранных в разных участках смесителя объемом  $1 \text{ м}^3$  10 параллельных образцов мерным стаканом объемом  $25 \text{ см}^3$ . Таким образом, при расчете массовых долей определяемых элементов по экспериментальным данным на стадии разработки методики из каждой полидисперсной градуировочной и контрольной смесей изготавливали 10 параллельных таблеток-излучателей. Гранулометрический состав полидисперсных компонентов смесей отвечал стандартным технологическим условиям производства ПП. При контроле состава производственных смесей поступали аналогично. Измерения интенсивности аналитических линий определяемых элементов каждой таблетки выполняли не менее 2 раз. Связь между  $\tilde{\lambda}_A$  и функцией  $\Delta f^A(\lambda)$  (при использовании способа  $\Delta\mu$ -коррекции) задавали соотношениями такого же вида, как в расчетах по теоретическим интенсивностям. Величину  $\epsilon_A$  задавали индивидуально, исходя из величин погрешностей, полученных при использовании теоретических интенсивностей.

Для обеспечения сходимости итерационных циклов к действительным значениям массовых долей определяемых элементов анализируемых проб необходимо согласование теоретических и экспериментальных интенсивностей [14], так как в основе расчетов поправок на взаимное влияние элементов в рассматриваемых способах лежат выражения для интенсивности гомогенного образца, а сварочные композиты являются гетерогенными. Это необходимо для коррекции нулевых приближений. Такую связь задавали в виде полинома первой степени:

$$I_{\text{теор}}^A = b_{0,A} + b_{1,A} \cdot I_{\text{экс}}^A, \quad (16)$$

где  $I_{\text{теор}}^A$  — расчетная относительная интенсивность определяемого элемента А;  $I_{\text{экс}}^A$  — экспериментальная относительная интенсивность того же элемента;  $b_{0,A}$ ,  $b_{1,A}$  — коэффициенты регрессии.

Для нахождения коэффициентов регрессии (16) использовали 22 градуировочные и контрольные пробы. Коэффициент  $R^2$ , характеризующий точ-

ность аппроксимации, был равен: 0.546 для Na; 0.942 — Al; 0.883 — Si; 0.892 — K; 0.968 — Ti; 0.973 — Mn; 0.906 — Fe. Низкий коэффициент  $R^2$  натрия связан с высокой остаточной дисперсией смешивания для компонента, содержащего этот элемент, ввиду его низкой массовой доли в смесях и неоднородностью смесей из-за влияния гранулометрического состава в пределах излучающего слоя натрия. Погрешности определения массовых долей элементов каждым из трех исследуемых способов расчета, вычисленные по соотношениям (14) и (15) в виде относительных величин стандартного отклонения погрешности от среднего, приведены в табл. 3.

Результаты расчета величин, являющихся оценками погрешностей определения массовых долей элементов различными способами, приведенные в табл. 3, демонстрируют отличия этих величин для теоретических и экспериментальных интенсивностей. Погрешности, оцененные по экспериментальным данным, поскольку в них включены результаты измерений 10 параллельных проб, превышают погрешности теоретических данных. Случайная составляющая в расчетах по теоретическим данным отсутствует. Установлено, что величины стандартных отклонений суммарной погрешности экспериментальных данных всех трех способов расчета массовой доли каждого определяемого элемента, сопоставленные по  $G$ -критерию Кохрена, являются (кроме Na) однородными, то есть принадлежат одной генеральной совокупности. Исходя из этого результата, более точным способом расчета массовой доли определяемого элемента следует считать тот, для которого средняя величина относительной погрешности по соотношению (15) ближе к нулю. Из табл. 3 видно, что для всех элементов этому условию удовлетворяют 2 способа: с  $\tilde{\lambda}_{\text{эф}}$  и  $\Delta\mu$ -коррекции. Способ  $\alpha$ -коррекции для данного диапазона состава проб и условий проведения анализа не является универсальным. Для его реализации для данных смесей необходима коррекция величин коэффициентов влияния. Из двух способов —  $\tilde{\lambda}_{\text{эф}}$  и  $\Delta\mu$ -коррекции — предпочтение следует отдать последнему. Достоинство его заключается в простоте вычислительного алгоритма при практически одинаковой для данного гетерогенного объекта точности анализа обоих методов.

Проведенные исследования позволили разработать методику рентгенофлуоресцентного определения элементного состава гетерогенной рудоминералометаллической композиции, используемой для производства порошковой проволоки ПП-АН8. Методика применяется для контроля ка-



чества дозировки и смешивания компонентов смеси. Технологическая аппаратура дозировочных линий при взвешивании компонентов смеси имеет ограниченную точность, дополнительные погрешности могут возникать при отборе проб из-за наличия остаточной дисперсии смешивания и при выполнении рентгенофлуоресцентного анализа. Отсюда следует, что не может быть абсолютного совпадения состава контролируемой смеси рентгенофлуоресцентным методом и ее рецептурного значения. Достоверное заключение об использовании полученной смеси в дальнейших дорогостоящих технологических операциях (этап непосредственного изготовления ПП) можно сделать, если результат РФА этой смеси метрологически обоснован. С этой целью в соответствии с методическими указаниями [15] была проведена метрологическая аттестация методики рентгенофлуоресцентного анализа рудоминералометаллической смеси, используемой в производстве ПП-АН8, массовые доли элементов которой рассчитывали способом  $\Delta\mu$ -коррекции. По стандартной процедуре определены показатели точности  $P_T$  и воспроизводимости  $P_B$ , которые не превысили нормированных величин 0.75 и 0.85 соответственно. Аттестованный рентгенофлуоресцентный метод контроля химического состава смесей может быть использован для последующего расчета химического состава металла шва и его механических свойств по аналогии с работой [1], если предварительно найдены регрессионные соотношения, связывающие эти величины.

**РЕЗЮМЕ.** Описано дослідження, які є підґрунтям для розробки методики рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) гетерогенної рудомінералометалевої композиції, застосованої у виробництві зварювального порошкового дроту ПП-АН8. Показано переважний вплив абсорбційних ефектів. Для розрахунків масових часток елементів, що визначаються, розглянута можливість використання трьох рівнянь зв'язку —  $\alpha$ -корекції, способу з використанням ефективної довжини хвилі первинного збуджуючого спектру і  $\Delta\mu$ -корекції. Наведено метод підготовки проб до аналізу. Виконана метрологічна аттестація обраного способу розрахунків масових часток елементів.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 19.04.2005

**SUMMARY.** The explorations were considered, for XRF analysis method of ore-mineral-metallic heterogeneous composition of the PP-AN8 flux-coved wire were established. Interelement effects were established for the burden components of the PP-AN8. The predominance of absorption effects was demonstrated. The change of effective wavelength of primary excite spectrum for line of elements was founded. The mass parts of determined components are calculated by the three methods:  $\alpha$ -correction method, simplified fundamental parameter method (SFPM), and by  $\Delta\mu$ -correction method. A method was proposed for the sample preparation. Metrological certification was performed for selected method of analysis.

1. Сударев В.П., Демидович В.Н. // Завод. лаборатория. -1988. -**54**, № 1. -С. 65.
2. Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ. / Под ред. Н.Ф. Лосева. -Новосибирск: Наука, 1991.
3. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. -Новосибирск: Наука, 1984.
4. Павлинский Г.П., Ревенко А.Г., Величко Ю.И. // Завод. лаборатория. -1977. -**43**, № 4. -С. 433.
5. Загородний В.В., Карманов В.И., Гордеева Г.Л. // Журн. аналит. химии. -1988. -**43**, № 12. -С. 2156.
6. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. -Новосибирск: Наука, 1977.
7. Загородний В.В., Карманов В.И., Сталинская А.Г. // Журн. аналит. химии. -1991. -**46**, № 11. -С. 2263.
8. Загородний В.В. // Там же. -2003. -**58**, № 4. -С. 408.
9. Финкельштейн А.Л., Гуничева Т.Н., Афонин В.П. // Там же. -1984. -**39**, № 3. -С. 397.
10. Афонин В.П., Пискунова Л.Ф., Гуничева Т.Н., Финкельштейн А.Л. // Там же. -1982. -**37**, № 7. -С. 1239.
11. Калиткин Н.Н. Численные методы. -М.: Наука, 1978.
12. Загородний В.В., Карманов В.И. // Завод. лаборатория. -1985. -**51**, № 12. -С. 22.
13. Карманов В.И., Загородний В.В. // Там же. -1989. -**55**, № 6. -С. 31.
14. Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. -Магадан: Дальневосточное отд. РАН, 1999.
15. Метрологическое обеспечение контроля состава материалов: Справочник. -М.: Металлургия, 1981.
16. Revenko A.G. // X-Ray Spectrometry. -2002. -**31**, № 3. -P. 264—273.
17. Налимов В.В. Теория эксперимента. -М.: Наука, 1977.
18. Загородний В.В. // Журн. аналит. химии. -1992. -**47**, № 8, -С. 1428—1438.
19. Китов Б.И. // Там же. -2002. -**56**, № 2. -С. 151—156.