

УДК 543.427.4:662.613.122:543.62:669.292.3

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ВАНАДИЕВОГО ШЛАКА ПОСЛЕ БОРАТНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

© А. И. Волков¹, К. Б. Осипов¹, П. А. Жданов², А. Н. Серёгин¹, М. А. Большов^{2,3}*Статья поступила 25 сентября 2015 г.*

Обсуждены проблемы химического анализа сложных комплексных материалов на примере ванадиевого шлака. Проведен анализ данных о фазовом и химическом составе, применяемых в настоящее время методах химического анализа ванадиевого шлака, проблемах отбора и подготовки проб. Рассмотрены физико-химические процессы, протекающие при сплавлении образцов шлака с боратами лития. Экспериментально подобраны оптимальные условия получения сплавленных стеклянных образцов ванадиевого шлака с использованием тетрабората, карбоната и нитрата лития. С учетом интенсивности, спектральных наложений, оптимальных условий возбуждения рентгеновской флуоресценции выбраны условия измерения интенсивности аналитических линий. Приведены метрологические характеристики разработанной методики рентгенофлуоресцентного анализа проб ванадиевого шлака. Правильность результатов химического анализа подтверждена с помощью государственных стандартных образцов ванадиевого, конвертерного, фосфористого шлаков, пятиоксида ванадия. Разработанный способ анализа применен для определения состава ванадиевого шлака и огарка.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ; ванадиевый шлак; сплавление проб; бораты лития; флюс; конвертерный шлак; оксид ванадия (V); шлаки металлургического производства.

В связи с истощением запасов богатых руд и проблемами защиты окружающей среды все более актуальной становится задача переработки комплексного сырья и отходов производства. Одним из видов такого сырья являются шлаки металлургического производства — сложные оксидные системы, содержащие наряду с элементами пустой породы (оксиды кремния, алюминия, кальция, магния, фосфора, серы и т.д.) полезные компоненты. Основным компонентом шлаков являются силикаты, из-за высокой вязкости в шлаках часто остается довольно много металлической части. При определении их химического состава возникают проблемы с отбором представительных проб и их разложением.

Особое место занимают специально получаемые ванадиевые конвертерные шлаки (далее — ванадиевые шлаки). Основные запасы ванадия сосредоточены в титаномагнетитовых рудах России, ЮАР, США, Новой Зеландии. Их переработка осуществляется по сложной схеме, в которой первым концентрированным по ванадию продуктом является ванадиевый шлак [1]. В нашей стране его получают из Качканарской титаномагнетитовой руды на Нижнетагильском металлургическом комбинате и Чусовском металлургическом заводе. Из шлака в ходе дальнейшего передела выделяют технический оксид ванадия (V). Боль-

шая часть оксида ванадия идет на выплавку феррованадия и его сплавов. Некоторое количество ванадиевого шлака применяют для прямого легирования стали и получения ванадиевых лигатур [2, 3]. Основное количество производимого ванадия в виде сплавов расходуют на выплавку легированных сталей, которые затем применяют для изготовления двигателей, инструментов, аппаратов, работающих при высоких температуре и давлении, строительства сооружений, мостов, судов и т.д. [4].

Конвертерный ванадиевый шлак представляет собой пористую, прочно сцементированную массу с включениями металла (рис. 1). Оксидная фаза шлака представлена оксидами железа, кремния, ванадия, марганца, титана, хрома, алюминия, магния, кальция, металлическая фаза состоит из включений железа размером от микрона до крупных скардовин. Основным минералом шлака является ванадиевая шпинель, силикатная часть представлена фаялитом, кристобалитом, оливином, пироксеном и стеклом [3, 5]. В ходе наших исследований также установлено наличие в отдельных пробах шлака оксида ванадия (IV), ванадата хрома, оксида марганца (II), гематита, псевдобрукита, муллита и дисперсного железа. Наш опыт показывает, что серьезной проблемой является установление не только элементного, но и минерального состава проб ванадиевого шлака. В одной и той же пробе ванадиевого шлака специалисты разных лабораторий находят разные фазы. Еще более сложный вопрос — определение степени окисления ванадия в шлаке. В литературе принята точка зрения, что весь ванадий находится в

¹ Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И. П. Бардина, Москва, Россия; e-mail: rhenium@list.ru

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия.

³ Институт спектроскопии РАН, Москва, Троицк, Россия.

трехвалентном состоянии в шпинели, однако наши данные показывают, что часть ванадия находится в степенях окисления +4 и +5 [6]. Применение фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа, спектрофотометрического, объемного и потенциометрического методов не позволило нам пока до конца ответить на этот вопрос.

Кроме основных компонентов — V_2O_5 (14 – 30 %), $Fe_{общ}$ (15 – 40 %), SiO_2 (9 – 24 %) — в состав ванадиевых шлаков входят (%): TiO_2 (5 – 13), MnO (5 – 15), Cr_2O_3 (1 – 9), MgO (0,5 – 4,2), CaO (0,7 – 4,0), Al_2O_3 (0,5 – 5,1), P_2O_5 (0,02 – 0,09), $S_{общ}$ (0,005 – 0,020), Na_2O (0,1 – 0,2), K_2O (0,05 – 0,30), C (0,01 – 0,2). В содержаниях до 0,1 % в шлаке обнаружены Cl , Zn , Nb , Ni , Co , Mo , Zr , Sr , Pb , Cu . В настоящее время на предприятиях, связанных с производством и переработкой ванадиевого шлака, применяют атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), рентгенорадиометрический и химические методы анализа. В ТУ 14-11-178–86 [7] даны ссылки на нормативные документы предприятия, согласно которым для определения ванадия в ванадиевом шлаке используют объемный метод, для определения фосфора и кремния — фотометрический, для CaO , MgO , Al_2O_3 — объемный комплексонометрический метод. Там же предусмотрен рентгеноспектральный метод определения V_2O_5 , Fe , CaO , MnO , TiO_2 , P , MgO , Cr_2O_3 в ванадиевом шлаке. Для отбора и подготовки представительной пробы предусмотрены многостадийные трудоемкие методики [7, 8] с дроблением пробы и отсевом металлической части шлака.

Нами проведен анализ литературных данных по методам химического анализа ванадиевого шлака. Несмотря на то что ванадиевые шлаки — многотоннажный продукт, определению его химического состава в литературе уделено мало внимания. Для разложения ванадиевых шлаков используют смеси соляной, азотной, фтороводородной, серной и фосфорной кислот, нерастворившийся остаток сплавляют со смесью карбоната и нитрата натрия или с пероксидом натрия [9]. В работе [10] пробу ванадиевого шлака сплавляли со смесью карбоната и тетрабората натрия, плав разлагали соляной кислотой, алюминий определяли путем заместительного комплексонометрического титрования. В работе [11] пробу ванадиевого шлака спекали со смесью Эшка и нитратом калия, концентрацию ванадия и хрома находили с помощью обратного окислительно-восстановительного титрования с перманганатом калия, концентрацию фосфора — фотометрически с образованием фосфорномолибденовой кислоты. Описано [12] определение общего железа и титана в ванадиевом шлаке, которое проводят путем окислительно-восстановительного титрования растворами дихромата калия и хлорида железа (III) соответственно. Применение рентгенорадиометрического метода для определения титана и ванадия в насыпных пробах ванадиевого шлака описано в работе [13].



Рис. 1. Изображение образца конвертерного ванадиевого шлака в разрезе

Работ по применению современных инструментальных методов для анализа ванадиевых шлаков в литературе нами не найдено. Ранее в работе [6] мы привели некоторые результаты химического анализа ванадиевого шлама и огарка (продуктов переработки шлака), выполненного методами МС-ИСП и АЭС-МВП после кислотного разложения проб в микроволновой печи. Трудности определения серы, фосфора, алюминия и кремния атомно-эмиссионными методами с плазмой ограничивают возможности их применения для химического анализа ванадиевого шлака. Химические методы хотя и точны, но длительны, трудоемки и, как правило, требуют применения для каждого определяемого компонента своей методики и своей подготовки проб.

Одним из наиболее востребованных в аналитической практике является метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). К числу достоинств этого метода относятся высокая точность, простота использования, возможность быстрого определения большей части элементов Периодической таблицы Д. И. Менделеева, экономичность, производительность и возможность автоматизации анализа. Данный метод широко применяется для химического анализа материалов металлургического производства [14]: руд и концентратов [15 – 19], стали [20 – 22], ферросплавов [23 – 26], флюсов и огнеупоров [27 – 30] и т.д. Наиболее сложной и ответственной стадией в РФА является подготовка проб. Обычно пробы сыпучих материалов прессуют с добавлением связующего компонента, сплавляют с боратами, полифосфатами щелочных металлов либо просто насыпают в кювету. Интенсивность аналитической линии в РФА зависит не только от содержания конкретного элемента, но и от общего состава пробы, крупности частиц, минерального состава, форм нахождения элементов в образце. В длинноволновой области спектра флуоресценция возникает в слое очень малой толщины. Влияние на интенсивность рентгеновской флуоресценции неоднородности химического и минерального состава, тонкости помо-

ла, размера частиц отдельных минералов из-за разницы в их твердости, вида близлежащих атомов особенно велико для легких элементов в прессованных и насыпных материалах [26]. На практике это приводит к тому, что использование спрессованных проб в РФА возможно только при создании градуировочных программ, применимых строго к одному типу материала, из одного месторождения, полученного по одной и той же технологии и т.д. Так, в работе [31] сульфидные руды в зависимости от содержания основных элементов разделяют на четыре группы, определяя для каждой из них свои градуировочные зависимости. Указанные проблемы могут быть решены при подготовке проб путем их сплавления с получением стеклообразного образца, представляющего собой однородный твердый раствор. Как показывает наш опыт, материалы, содержащие переходные металлы (особенно титан и хром), плохо сплавляются с боратами лития, труднорастворимы в боратах, склонны к кристаллизации и образованию образцов с остаточным напряжением. Поэтому применять одни и те же методики сплавления для разных образцов не всегда возможно. Целью данной работы стала разработка методики подготовки сплавленных проб ванадиевого шлака и их рентгенофлуоресцентного анализа.

Разработку методики химического анализа осуществляли с помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра AXIOS^{max} Advanced (PANalytical, Нидерланды). Мощность рентгеновской трубки с родиевым анодом — 4 кВт. В спектрометре восемь кристаллов-анализаторов, проточный пропорциональный счетчик, ксеноновый отпаянный пропорциональный счетчик, сцинтилляционный детектор. Для более эффективного измерения интенсивности аналитических линий 3d-элементов предусмотрена возможность последовательной их регистрации в проточном и затем в отпаянном пропорциональном счетчиках (сдвоенный детектор). Прибор позволяет обнаруживать и определять элементы от бора до урана в твердых, сыпучих и жидких образцах. Анализ проводили в вакууме 3 – 7 Па. В спектрометре предусмотрена возможность выбора коллиматора, детектора, коллиматорной маски, фильтра первичного излучения, тока и напряжения рентгеновской трубки для определения конкретного элемента.

Образцы шлака готовили с применением печи для сплавления образцов Eagon 2 (PANalytical, Нидерланды), которая позволяет получать для РФА одновременно два образца в виде стеклянных дисков диаметром 40 мм. В печи предусмотрена возможность регулирования параметров отдельных стадий сплавления (предварительное нагревание, плавление, перемешивание, ввод добавки, отливка в изложницу, охлаждение). Получения качественного сплавленного диска достигают путем выбора состава флюса, температуры (от 300 до 1200 °C) и длительности отдельных стадий, скорости перемешивания, периода ввода антисмачива-

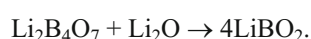
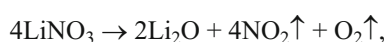
ющего агента, угла отливки в изложницу, скорости подачи воздуха на каждой из трех возможных стадий охлаждения.

Неоксидные формы соединений (сульфиды, фосфиды, простые вещества и т.д.) нерастворимы в боратных расплавах и способны разрушать платиновую посуду в процессе сплавления. Для достижения более точных результатов РФА желательно перевести разные формы элемента в одну. Удалить металлическую часть шлака с помощью магнита нам не удалось, поскольку весь образец шлака обладает магнитными свойствами. Поэтому при сплавлении ванадиевого шлака пробы предварительно просеивали через сито с размером ячеек 50 мкм, а в используемый флюс (смесь боратов лития) добавляли нитрат лития в качестве окислителя. Поскольку при использовании окислителя в плавильной смеси происходит окисление йода, входящего в состав антисмачивающего агента, последний вводили отдельно (в виде спрессованных по 25 мг гранул смеси йодата лития и борной кислоты 1:1) за несколько минут до окончания сплавления. Для сплавления применили стандартную методику, предложенную компанией PANalytical для железных руд [32]. Использование такой методики для шлака посчитали возможным исходя из того, что в процессе сплавления устраняется влияние минерального состава пробы. В качестве флюса применяли смесь тетрабората, метабората и нитрата лития в соотношении 9:9:2 (по массе). Данную смесь получали при смешивании безводного нитрата лития чистотой 99 % (Alfa Aesar) с плавленной смесью $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiBO}_2$ (1:1) чистотой 99,98 % (Fluxana) и дальнейшем просушивании при 110 °C в течение 8 ч. Из-за гигроскопичности флюс хранили в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция, при использовании старались минимизировать продолжительность контакта флюса с атмосферным воздухом. В платиновый тигель насыпали 9,7646 г флюса, затем добавляли 0,9000 г пробы, перемешивали стеклянной палочкой и помещали в плавильную печь. Плавление образца включало следующие стадии: окисление при 720 °C в течение 10 мин, предварительный нагрев при 1100 °C — 2 мин, перемешивание при 1100 °C с углом наклона тигля 45° и скоростью перемешивания 80 % — 9 мин, ввод антисмачивающего агента за 6 мин до конца сплавления, слив плава в изложницу в течение 15 с при угле наклона тигля 135 °C, задержка перед охлаждением 25 с, охлаждение при 20 %-ной скорости обдува воздухом — 1 мин и при 100 %-ной — 2 мин.

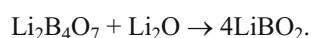
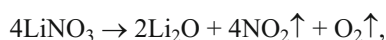
При сплавлении образцов ванадиевого шлака описанным методом возникли проблемы в связи с дефектами сплавленных дисков (пятна и микрочастицы со стороны изложницы). Образование дефектов, по всей вероятности, связано с процессами кристаллизации при охлаждении сплава. Это приводило к искажению результатов РФА. Поверхность сплавленного диска улучшали путем 1) выбора состава флюса для сплав-

ления; 2) изменения скорости и интервалов охлаждения диска после сплавления; 3) изменения массы образца.

С помощью образца ванадиевого шлака, который хуже всего сплавлялся, подбирали компонентный состав флюса. Согласно расчету «кислотного фактора» [33, 34] для сплавления ванадиевого шлака, содержащего (%): MgO 3,5, CaO 1,6, TiO₂ 7,4, V₂O₅ 22,2, Cr₂O₃ 3,3, MnO 9,7, Fe₂O₃ 41,3, Al₂O₃ 1,8, SiO₂ 16,6, P₂O₅ 0,02, необходимо подобрать компонентный состав смеси таким образом, чтобы после разложения окислителя получался флюс состава Li₂B₄O₇ – LiBO₂ 50:50 или Li₂B₄O₇ – LiBO₂ 65:35. При сплавлении образца ванадиевого шлака массой 0,8996 г со смесью 8,3388 г Li₂B₄O₇ и 3,1499 г LiNO₃ получили расколотый сплавленный диск с дефектной поверхностью со стороны изложницы. При разложении плавильной смеси в этом случае получается флюс состава Li₂B₄O₇ – LiBO₂ 50:50:



В следующем эксперименте добавили к тетрабортату нитрат и карбонат лития в таком соотношении, чтобы после окисления получить флюс состава Li₂B₄O₇ – LiBO₂ 65:35:



При сплавлении образца ванадиевого шлака массой 0,7016 г со смесью 8,6020 г Li₂B₄O₇, 1,0824 г LiNO₃ и 0,5930 г Li₂CO₃ получили диск лучшего качества. Добиться идеальной формы сплавленного диска смогли только после полировки изложницы. Следы «кристаллизации» от предыдущих опытов, несмотря на отмывку в лимонной кислоте, провоцируют образование неровностей на следующих дисках.

Для приготовления флюса выбранного состава использовали 341,2 г Li₂B₄O₇, 23,2 г Li₂CO₃ и 43,6 г LiNO₃. Полученная смесь отвечает составу: 83,6 % Li₂B₄O₇; 5,7 % Li₂CO₃; 10,7 % LiNO₃. Смесь тщательно перемешивали в фарфоровой чашке и сушили в сушильном шкафу в течение 4 ч.

При выборе оптимальной массы сплавляемого образца обратили внимание на повторяемость результатов определения оксида кальция в ГСО. Так, в образце конвертерного шлака Ш5в разница концентраций в параллельных навесках при массе образца 0,9 г составила 0,6 %, а при массе 0,6 г — 0,2 %. Поэтому оптимальной при сплавлении образцов ванадиевого шлака считали массу 0,6 г.

Антисмачивающий агент вводили за 100 с до конца сплавления. Стадию выдержки образца без охлаж-

дения потоком воздуха сократили с 25 до 10 с, продолжительность первой стадии (скорость подачи воздуха — 20 %) сократили с 60 до 30 с, продолжительность второй стадии (скорость подачи воздуха — 100 %) оставили равной 120 с.

После изменения состава флюса, программы сплавления и охлаждения, а также массы образца получили сплавленные диски ванадиевого шлака хорошего качества. На рис. 2, составленном на основе данных [32 – 34] применительно к нашей методике, представлена схема физико-химических процессов, протекающих при сплавлении пробы ванадиевого шлака. На первом этапе происходит разложение нитрата и карбоната лития с окислением компонентов пробы. При дальнейшем нагревании происходит плавление флюсов с образованием жидкой фазы, далее пробу с жидким флюсом механически перемешивают. На этой стадии проба растворяется во флюсе. В зависимости от температуры расплава и продолжительности нагрева происходит испарение соединений серы и щелочных металлов. На этой стадии также вводят антисмачивающий агент (соединения йода или брома). Мы использовали йодат лития, поскольку он большее время сохраняется в расплаве за счет разложения, выделяющийся йод в меньшей степени, чем бром вызывает коррозию плавильного оборудования. Далее расплав выливают в изложницу и охлаждают с получением твердого стеклообразного диска. Антисмачивающий агент, являясь поверхностно активным веществом, собирается на поверхности расплава и предотвращает прилипание остывшего диска к изложнице. Как отмечено в работе [29], при более быстром охлаждении расплава получается нестабильное стекло, которое сразу после охлаждения либо при хранении может расколоться на части. При более медленном охлаждении происходит образование кристаллов, в нашем случае процесс кристаллизации произошел при другом составе флюса и при наличии стадии выдержки перед охлаждением (показано прерывистой линией на рис. 2). При разработке методик сплавления необходимо учитывать то, что оксиды металлов сильно отличаются по растворимости в боратном расплаве, а бораты щелочных металлов имеют различную склонность к кристаллизации. По нашим наблюдениям, частицы нерастворимого осадка, вероятно являясь центрами кристаллизации, способствуют кристаллизации боратного расплава.

В качестве градуировочных образцов использовали ГСО и синтетические сплавленные образцы. Последние получали путем сплавления смеси взвешенных с точностью до 0,0001 г высокочистых оксидов с флюсом. ГСО сушили в течение 2 ч при 110 °С и хранили в бюксе в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция. Оксиды кремния, алюминия, титана, магния прокаливали в муфельной печи при 1050 °С в течение 2 ч.

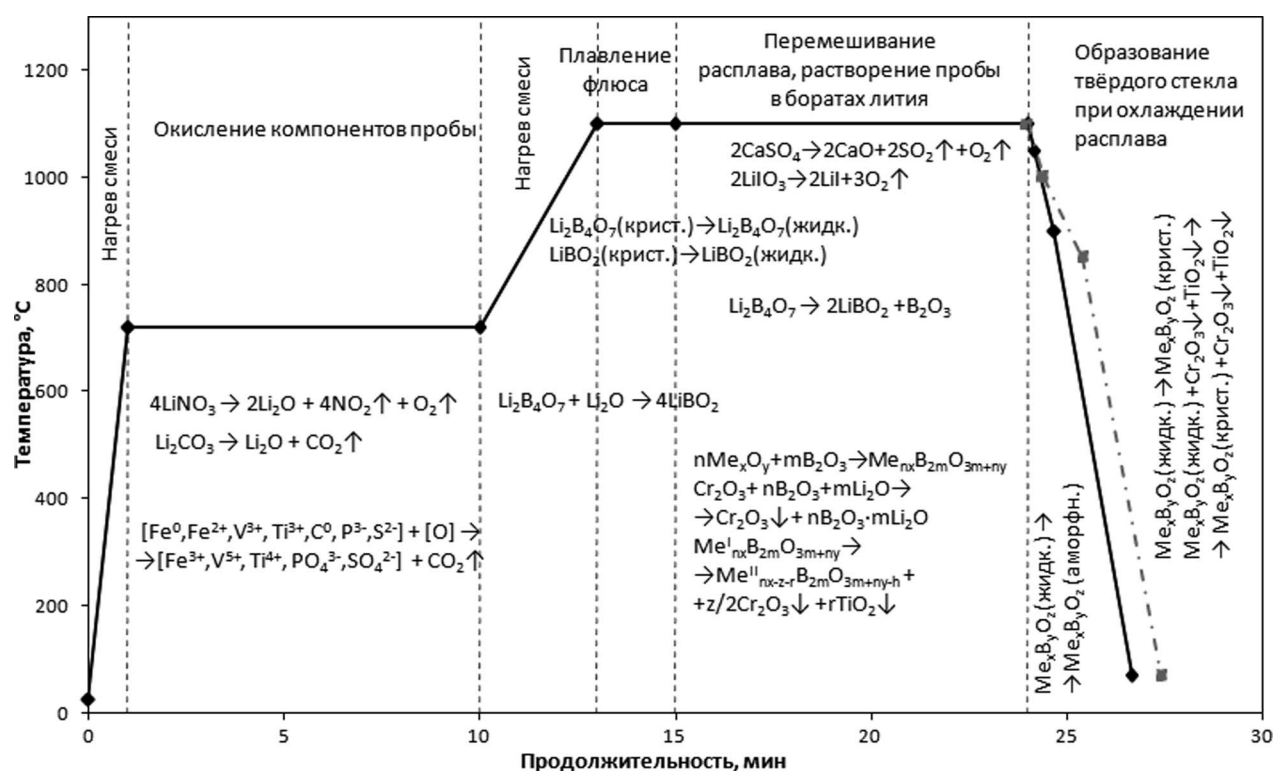


Рис. 2. Схема физико-химических процессов, протекающих при сплавлении пробы ванадиевого шлака

При выборе условий измерения аналитических сигналов учитывали их интенсивности, спектральные наложения, оптимальные условия возбуждения рентгеновской флуоресценции вблизи скачков поглощения. В табл. 1 представлены условия измерения интенсивности аналитических и вспомогательных линий, используемых для учета спектральных наложений.

В табл. 2 приведены характеристики градуировочных зависимостей для разработанного способа рент-

генофлуоресцентного анализа ванадиевых шлаков. Для учета матричного эффекта при расчете концентраций оксидов марганца и кремния применяли теоретические α -коэффициенты, а в случае всех остальных компонентов шлака — способ фундаментальных параметров. При расчете концентраций учитывали наложения линий $\text{VK}\beta$ на $\text{CrK}\alpha$, $\text{CrK}\beta$ на $\text{MnK}\alpha$, $\text{TiK}\beta$ на $\text{VK}\alpha$.

Продолжительность измерения интенсивностей линий рентгеновской флуоресценции одного образца

Таблица 1. Условия измерения интенсивности аналитических и вспомогательных линий

Определяемый компонент	Аналитическая линия	Кристалл-анализатор	Ширина щели коллиматора, мм	Тип детектора	Напряжение РТ, кВ	Ток РТ, мА	Положение аналитических линий и точек фона, 2θ , град.		
							Аналитическая линия	Точка фона 1	Точка фона 2
Al_2O_3	$\text{AlK}\alpha$	PE 002-C	550	Проточный	25	120	144,9162	137,3898	—
CaO	$\text{CaK}\alpha$	PX10	150	Проточный	40	75	113,166	117,2136	—
Cr_2O_3	$\text{CrK}\alpha$	PX10	150	Сдвоенный	50	60	69,3898	60,7068	70,8538
	$\text{VK}\beta^*$	PX10	150	Сдвоенный	50	60	69,1752	66,2724	—
Fe	$\text{FeK}\alpha$	LiF 220	150	Сдвоенный	60	50	85,7966	—	—
MgO	$\text{MgK}\alpha$	PX1	150	Проточный	25	120	22,9882	15,0338	25,0508
MnO	$\text{MnK}\alpha$	PX10	150	Сдвоенный	60	50	63,0192	60,6926	—
	$\text{CrK}\beta^*$	PX10	150	Сдвоенный	60	50	62,4226	60,4446	66,5084
P_2O_5	$\text{PK}\alpha$	Ge 111-C	550	Проточный	25	120	140,9674	133,8238	145,5898
S	$\text{SK}\alpha$	Ge 111-C	550	Проточный	25	120	110,6118	115,4464	—
SiO_2	$\text{SiK}\alpha$	PE 002-C	550	Проточный	25	120	109,0758	114,0224	—
TiO_2	$\text{TiK}\alpha$	PX10	150	Проточный	40	75	86,1998	81,9208	—
V_2O_5	$\text{VK}\alpha$	LiF 220	150	Сдвоенный	50	60	123,2768	127,2258	—
	$\text{TiK}\beta^*$	LiF 220	150	Сдвоенный	50	60	124,1104	129,4746	—

Примечание. Знаком «*» отмечены вспомогательные линии для учета спектральных наложений.

шлака составляет около 5 мин, дополнительное время затрачивается на изменение параметров работы рентгеновской трубки. Поскольку при расчете концентраций компонентов учитывается не только интенсивность соответствующих аналитических линий, но и степень разбавления образца флюсом, интенсивность фона, спектральные наложения и матричные эффекты, в качестве «градуировочных графиков» обычно рассматривают корреляционные зависимости между рассчитанными и аттестованными значениями концентраций в градуировочных образцах. При этом погрешность градуировки выражают стандартным отклонением

$$\sigma_{\text{гр}} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_{i1} - X_{i2})^2},$$

где X_{i1} и X_{i2} — рассчитанные и аттестованные значения концентраций определяемого компонента в i -м градуировочном образце, %; n — число градуировочных образцов. При расчете концентраций фосфора обнаружили систематическую погрешность. В результате анализа сплавленных дисков без введения пробы установлено, что фосфор вносится в пробу при добавлении нитрата лития. Для учета этой погрешности в уравнение регрессии внесена соответствующая поправка.

Правильность предложенной методики проверяли с помощью ГСО ванадиевого, конвертерного и основного шлаков, которые не использовали для получения

градуировочных уравнений. Для этого образцы предварительно сушили при 110 °С и хранили в боксе в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция. Образец Ш5в предварительно прокаливали при 1050 °С в муфельной печи, так как в случае непрокаленного образца получены неправильные результаты. При расчете концентраций учитывали уменьшение массы флюса за счет разложения карбоната и нитрата лития, из 10,1970 г смеси 83,6 % $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 5,7 % Li_2CO_3 ; 10,7 % LiNO_3 получается после сплавления 9,0000 г флюса, содержащего 65 % $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 35 % LiBO_2 .

В табл. 3 приведены полученные нами с помощью описанной выше методики результаты анализа ГСО ванадиевого, конвертерного и фосфористого шлаков, пятиокси ванадия. Как видно из табл. 3, результаты РФА хорошо согласуются с аттестованными значениями, несмотря на различие в химическом составе исследованных образцов. Необходимо отметить хорошую повторяемость результатов параллельных определений. Некоторое расхождение результатов определения серы может быть связано с ее потерей в виде летучих соединений при высокой температуре. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа ГСО пятиокси ванадия можно считать приемлемыми. Заметное расхождение результатов определения фосфора связано с тем, что при сплавлении этого образца использовали флюс состава 65 % $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 35 % LiBO_2 без добавления окислителя LiNO_3 , который, по нашим наблюдениям, содержит фосфор.

Таблица 2. Характеристики градуировочных зависимостей

Определяемый компонент	Аналитическая линия	Продолжительность измерения интенсивности, с			Диапазон концентраций в градуировочных образцах, %	Способ учета матричного эффекта	Погрешность градуировки $\sigma_{\text{гр}}$, %	Предел обнаружения, %	Коэффициент чувствительности $D = I/C$, кимп/с/%
		аналитической линии	точки фона 1	точки фона 2					
Al_2O_3	$\text{AlK}\alpha$	10	4	—	0,23 – 27,5	Фундаментальные параметры	0,12	0,003	3,39
CaO	$\text{CaK}\alpha$	14	4	—	0,16 – 49,0	То же	0,22	0,007	5,28
Cr_2O_3	$\text{CrK}\alpha$	10	4	4	0,13 – 12,5	—	0,02	0,010	16,29
	$\text{VK}\beta^*$	12	4	—	—	—	—	—	—
Fe	$\text{FeK}\alpha$	4	—	—	0,80 – 36,4	Фундаментальные параметры	0,09	0,005	10,15
MgO	$\text{MgK}\alpha$	50	4	22	0,61 – 23,0	То же	0,10	0,004	1,54
MnO	$\text{MnK}\alpha$	8	4	—	0,48 – 20,1	Теоретические α -коэффициенты	0,07	0,004	24,32
	$\text{CrK}\beta^*$	8	4	4	—	—	—	—	—
P_2O_5	$\text{PK}\alpha$	10	4	4	0,014 – 15,7	Фундаментальные параметры	0,02	0,002	14,67
S	$\text{SK}\alpha$	10	4	—	0,029 – 0,52	То же	0,00	0,002	33,05
SiO_2	$\text{SiK}\alpha$	10	4	—	1,72 – 38,8	Теоретические α -коэффициенты	0,22	0,010	2,71
TiO_2	$\text{TiK}\alpha$	10	4	—	0,15 – 85,4	Фундаментальные параметры	0,24	0,007	4,30
V_2O_5	$\text{VK}\alpha$	4	4	—	0,2 – 33,6	То же	0,12	0,015	4,33
	$\text{TiK}\beta^*$	4	4	—	—	—	—	—	—

Примечание. «*» — то же, что и в табл. 1.

Таблица 3. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа ГСО шлаков

Наименование образца	Производитель стандартного образца	Метод анализа	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe	MgO	MnO	P ₂ O ₅	S	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅
Ш9в Шлак ванадиевый типа ШВд-1	Институт стандартных образцов, г. Екатеринбург, Россия	РФА ($n = 3$; $P = 0,95$) аттестовано	1,70 ± 0,03	1,62 ± 0,01	3,33 ± 0,03	29,2 ± 0,1	3,63 ± 0,02	9,76 ± 0,07	0,037 ± 0,001	0,016 ± 0,002	16,86 ± 0,09	7,28 ± 0,04	22,1 ± 0,2
Ш5в Шлак конвертерный	Институт стандартных образцов, г. Екатеринбург, Россия	РФА ($n = 3$; $P = 0,95$) аттестовано	1,17 ± 0,01	47,5 ± 0,2	0,31 ± 0,01	17,23 ± 0,08	3,10 ± 0,01	4,77 ± 0,01	0,567 ± 0,006	0,204 ± 0,006	16,09 ± 0,07	0,24 ± 0,01	0,06 ± 0,01
GBW 01708 Slag	State Bureau of technical supervision, People's republic of China	РФА ($n = 3$; $P = 0,95$) аттестовано	1,25 ± 0,02	48,3 ± 0,2	—	17,1 ± 0,1	3,14 ± 0,04	4,89 ± 0,03	—	0,209 ± 0,006	16,0 ± 0,1	—	—
ECRM 879-1 Basic slag	European coal and steel community, Bureau of analyzed samples limited, Middlesbrough, England	РФА ($n = 3$; $P = 0,95$) аттестовано	3,00 ± 0,04	36,0 ± 0,2	0,10 ± 0,01	18,6 ± 0,1	11,5 ± 0,1	1,61 ± 0,01	0,953 ± 0,008	0,078 ± 0,002	11,95 ± 0,04	0,80 ± 0,04	0,26 ± 0,01
HC 19812 Vanadium slag	China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing, China	РФА ($n = 3$; $P = 0,95$) аттестовано	0,76 ± 0,02	43,6 ± 0,5	0,54 ± 0,01	18,8 ± 0,2	2,14 ± 0,06	4,40 ± 0,04	8,5 ± 0,1	0,095 ± 0,004	8,7 ± 0,2	0,55 ± 0,02	0,75 ± 0,03
HC 19810 Vanadium slag	China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing, China	РФА ($n = 3$; $P = 0,95$) аттестовано	2,05 ± 0,02	43,7 ± 0,2	0,476 ± 0,009	18,97 ± 0,09	2,19 ± 0,05	4,45 ± 0,02	8,46 ± 0,03	0,102 ± 0,004	8,81 ± 0,03	0,535 ± 0,004	0,74 ± 0,01
P 30 Ванадия птлпюиксь техническая	Институт стандартных образцов, г. Екатеринбург, Россия	РФА ($n = 3$; $P = 0,95$) аттестовано	1,24 ± 0,01	2,06 ± 0,01	0,93 ± 0,01	31,4 ± 0,2	1,83 ± 0,03	10,8 ± 0,1	0,098 ± 0,003	0,044 ± 0,007	18,24 ± 0,08	9,93 ± 0,07	17,1 ± 0,1
			0,06 ± 0,01	0,85 ± 0,01	0,09 ± 0,04	0,488 ± 0,008	1,58 ± 0,01	2,58 ± 0,01	0,005 ± 0,002	—	0,35 ± 0,03	0,20 ± 0,01	94,4 ± 0,3
			—	0,88 ± 0,02	—	0,51 ± 0,02	—	2,58 ± 0,04	0,0147 ± 0,0009	0,0072 ± 0,0003	0,43 ± 0,01	0,21 ± 0,01	94,3 ± 0,1

Разработанная методика использована для химического анализа образцов ванадиевого шлака производства Нижнетагильского металлургического комбината и огарка производства «ЕВРАЗ Ванадий Тула» (продукта переработки шлака с добавлением известняка). Достоинством описанной методики, помимо высокой точности, экономичности и экспрессности, является универсальность, с ее использованием можно анализировать другие шлаки металлургического производства.

ЛИТЕРАТУРА

- Серёгин А. Н. О проблеме развития рынка ванадийсодержащих сталей / Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2010. № 2. С. 92 – 100.
- Смирнов Л. А., Дерябин Ю. А., Филиппенков А. А., Раковский Ф. С., Коваленко Л. В., Колпаков Л. Е. Производство и использование ванадиевых шлаков. — М.: Металлургия, 1985. — 126 с.
- Ватолин Н. А., Молева Н. Г., Волкова П. И., Сапожникова Т. В. Окисление ванадиевых шлаков. — М.: Наука, 1978. — 153 с.
- Слотвинский-Сидак Н. П., Андреев В. К. Ванадий в природе и технике. — М.: Знание, 1979. — 64 с.
- Смирнов Л. А., Ровнушкин В. А., Смирнов А. Л. Особенности формирования и фазово-минералогический состав конвертерных шлаков / Металлы. 2015. № 2. С. 26 – 34.
- Жданов П. А., Серегина И. Ф., Большов М. А., Волков А. И., Серегин А. Н. Определение форм нахождения элементов в образцах шлака и шлама ванадиевого производства / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 9. С. 19 – 27.
- ТУ 14-11-178-86. Шлак ванадиевый Технические условия. Переиздано ОАО «Уральский институт металлов» с изменениями № 1, 3 и изменениями № 2, 4, 5. 2005. — 13 с.
- МУ 00186269-142-221-2012. Шлак ванадиевый. Формирование и аттестация штабелей. Методические указания. — Нижний Тагил: ОАО «ЕВРАЗ Нижнетагильский металлургический комбинат, 2012. — 9 с.
- Музгин В. Н., Хамзина Л. Б., Золотавин В. Л., Безруков И. Я. Аналитическая химия ванадия. Серия «Аналитическая химия элементов». — М.: Наука, 1981. — 216 с.
- Лопачев Г. Г., Гудзь Л. Ф. Комплексно-нометрическое определение алюминия в ванадийских шлаках / Огнеупоры. 1975. № 4. С. 50 – 52.
- Барков В. Я. Ускоренный метод анализа ванадиевого шлака / Заводская лаборатория. 1946. Т. 12. № 6. С. 627 – 629.

12. Барков В. Я. Ускоренный метод определения железа и двуокиси титана в ванадиевом шлаке / Заводская лаборатория. 1947. Т. 13. № 9. С. 1133 – 1136.
13. Шмонин Л. И., Горелкинская С. И., Магер Е. В., Горбачев А. И. Рентгенорадиометрическое определение титана и ванадия в некоторых технологических объектах и рудах / Заводская лаборатория. 1974. Т. 40. № 6. С. 678 – 679.
14. Юрчик И., Берг Х. Применение РФА в черной металлургии / В кн.: Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях: сб. науч. трудов / Под ред. Х. М. Эрхардта: Металлургия, 1985. — 256 с.
15. Волков А. И., Алов Н. В. Автоматизированные системы для определения химического состава сыпучих и кусковых материалов на конвейере (обзор) / Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2011. № 2. С. 75 – 88.
16. Волков А. И., Алов Н. В. Способ повышения точности непрерывного рентгенофлуоресцентного анализа железорудных смесей / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 7. С. 749 – 755.
17. Shaltout A. A., Gomma M. M., Ali-Bik M. W. Utilization of standardless analysis algorithms using WDXRF and XRD for egyptian iron ore identification / X-Ray Spectrom. 2012. Vol. 41. N 6. P. 355 – 362.
18. Feret F. Minimum flux fusion processing of iron ores for XRF / X-ray Spectrom. 1982. Vol. 11. N 3. P. 128 – 134.
19. Spangenberg J., Fontbote L. X-ray fluorescence analysis of base metal sulphide and iron-manganese oxide ore samples in fused glass disk / X-ray Spectrom. 1994. Vol. 23. N 2. P. 83 – 90.
20. Калинин Б. Д., Плотноков Р. И. Рентгеноспектральный анализ сталей и его промышленное внедрение / Заводская лаборатория. 1986. Т. 52. № 2. С. 22 – 30.
21. Ulig S., Mauzerfl K., Yakovlev N. V. Modern method of control over technological processes in the steel-casting industry by means of X-ray fluorescence analysis / Refractories and industrial ceramics. 1999. Vol. 40. N 9 – 10. P. 457 – 460.
22. Дудик С. Л., Калинин Б. Д., Руднев А. В., Сергеев Ю. И. Анализ сталей и сплавов на рентгеновских спектрометрах серии «Спектроскан Макс» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 19 – 26.
23. Coedu A. G., Dorado T., Padilla I., Alguacil F. J. X-ray fluorescence determination of major and minor elements in ferrotitanium, ferriobium and ferrovanadium from compressed pellets and fusion beads / X-ray Spectrom. 2002. Vol. 31. N 3. P. 424 – 431.
24. Арапова Т. М., Михайлова Л. В., Архипова Н. В. Применение рентгеновского спектрометра ARL 8420 XRF для анализа ферротитана и феррофосфора / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 2. С. 14 – 17.
25. Ломакина Г. Е., Карпов Ю. А., Вернидуб О. Д. Рентгенофлуоресцентный анализ монолитных проб ферротитана и ферромolibдена / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 9. С. 18 – 21.
26. Волков А. И., Осипов К. Б., Серегин А. Н. Применение рентгенофлуоресцентного спектрометра «Спектроскан Макс-GV» для определения Mn, Cr, Ti, P в ферросиликомарганце / Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. № 4. С. 86 – 93.
27. Jones M. H., Wilson B. W. Rapid method for the determination of the major components of magnesite, dolomite and related materials by XRF / Analyst. 1991. Vol. 116. P. 449 – 452.
28. Hettipthirana T., Grey N., Naidu R. Analysis of limestone using borate fusions / Spectrochim. Acta. Part B. 2003. Vol. 58 P. 85 – 95.
29. Asakura H., Ikegami K., Murata M., Wakita H. Determination of components in refractories / X-ray Spectrom. 2000. Vol. 29. P. 418 – 425.
30. Михайлова Л. В., Миронова Л. В., Мурашко Е. В. Разработка методики входного контроля периклаза на рентгеновском спектрометре «Спектроскан-В» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 2. С. 9 – 11.
31. Хохлова И. В., Кузьмина Т. Г., Рощина И. А. Многоэлементное определение состава сульфидных руд с помощью рентгенофлуоресцентного метода анализа / Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 7. С. 774 – 783.
32. Eagon 2. Cookbook. — Almelo, Netherlands: PANalytical B.V., 2013. — 60 p.
33. Caisse F., Blanchette J. S. Physics and chemistry of borate fusion for XRF spectroscopist. — Quebec, Canada: Fernand Caisse Inc., 2004. — 135 p.
34. Willis J. P. XRF sample preparation. Glass beads by borate fusion. — Almelo, Netherlands: PANalytical B.V., 2010. — 58 p.

REFERENCES

1. Seregin A. N. O probleme razvitiya rynka vanadiisoderzhashchikh stalei [On the issue of development of the market of vanadium-containing steels] / Probl. Chernoi Metallurg. Materialoved. 2010. N 2. P. 92 – 100 [in Russian].
2. Smirnov L. A., Deryabin Yu. A., Filippenkov A. A., Rakovskii F. S., Kovalenko L. V., Kolpakov L. E. Proizvodstvo i ispol'zovanie vanadievyykh shlakov [Production and application of vanadium slags]. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 126 p. [in Russian].
3. Vatolin N. A., Moleva N. G., Volkova P. I., Sapozhnikova T. V. Okislenie vanadievyykh shlakov [Oxidation of vanadium slags]. — Moscow: Nauka, 1978. — 153 p. [in Russian].
4. Slotvinskii-Sidak N. P., Andreev V. K. Vanadii v prirode i tekhnike [Vanadium in Nature and Technology]. — Moscow: Znanie, 1979. — 64 p. [in Russian].
5. Smirnov L. A., Rovnushkin V. A., Smirnov A. L. Osobennosti formirovaniya i fazovo-mineralogicheskii sostav konverternyykh shlakov [Formation and phase-mineralogical composition of converter slags] / Metally. 2015. N 2. P. 26 – 34 [in Russian].
6. Zhdanov P. A., Seregina I. F., Bol'shov M. A., Volkov A. I., Seregin A. N. Opredelenie form nakhozheniya élementov v obraztsakh shhlaka i shlama vanadievogo proizvodstva [Determination of the Occurrence form of the Elements in Slags and Sludges of Vanadium Production] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 9. P. 19 – 27 [in Russian].
7. TU 14-11-178–86. Shlak vanadievyy Tekhnicheskie usloviya [Vanadium slag. Specification]. — Izd. OAO «Ural'skii institut metallov» with notifications N 1, 3 and changes N 2, 4, 5. 2005. — 13 p. [in Russian].
8. MU 00186269-142-221–2012. Shlak vanadievyy. Formirovanie i attestatsiya shtabelei. Metodicheskie ukazaniya [MU 00186269-142-221–2012. Vanadium slag. Formation and certification of stacks. Methodical guide]. — Nizhnii Tagil: Izd. OAO «EVRAZ Nizhnetagil'skii metallurgicheskii kombinat, 2012. — 9 p. [in Russian].
9. Muzgin V. N., Khamzina L. B., Zolotavin V. L., Bezrukov I. Ya. Analiticheskaya khimiya vanadiya. Seriya «Analiticheskaya khimiya élementov» [Analytical chemistry of vanadium. A series of “Analytical Chemistry of the Elements”]. — Moscow: Nauka, 1981. — 216 p. [in Russian].
10. Lopachak G. G., Gud' L. F. Kompleksonometricheskoe opredelenie alyuminiya v vanadistykh shlakakh [Complexometric determination of aluminum in vanadium-containing slag] / Ogneupory. 1975. N 4. P. 50 – 52 [in Russian].
11. Barkov V. Ya. Uskorenniy metod analiza vanadievogo shhlaka [Rapid method for the analysis of vanadium slag] / Zavod. Lab. 1946. Vol. 12. N 6. P. 627 – 629 [in Russian].
12. Barkov V. Ya. Uskorenniy metod opredeleniya zheleza i dvyokisi titana v vanadievom shlake [Rapid method for the determination of iron and titanium dioxide in the vanadium slag] / Zavod. Lab. 1947. Vol. 13. N 9. P. 1133 – 1136 [in Russian].
13. Shmonin L. I., Gorelkinskaya S. I., Mager E. V., Gorbachev A. I. Rentgenoradiometricheskoe opredelenie titana i vanadiya v nekotorykh tekhnologicheskikh ob'ektakh i rudakh [X-ray radiometric determination of titanium and vanadium in certain technological objects and ores] / Zavod. Lab. 1974. Vol. 40. N 6. P. 678 – 679 [in Russian].
14. Yurchik I., Berg Kh. Primenenie RFA v chernoi metallurgii [Application of X-ray analysis in ferrous metallurgy] / Kh. M. Érkhardt (ed.), Rentgenofluoretsentnyi analiz. Primenenie v zavodskikh laboratoriyakh: sb. nauch. trudov [X-ray fluorescence analysis. Application in industrial laboratories: Sat. scientific. works]. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 256 p. [in Russian].
15. Volkov A. I., Alov N. V. Avtomatizirovannye sistemy dlya opredeleniya khimicheskogo sostava syupchikh i kuskovykh materialov na konveiere (obzor) [Automated systems for the determination of chemical composition of bulk and lump materials on the conveyor (review)] / Probl. Chernoi Metallurg. Materialoved. 2011. N 2. P. 75 – 88 [in Russian].
16. Volkov A. I., Alov N. V. Method for improving the accuracy of continuous X-ray fluorescence analysis of iron ore mixtures / J. Anal. Chem. 2010. Vol. 65. N 7. P. 749 – 755.
17. Shaltout A. A., Gomma M. M., Ali-Bik M. W. Utilization of standardless analysis algorithms using WDXRF and XRD for egyptian iron ore identification / X-Ray Spectrom. 2012. Vol. 41. N 6. P. 355 – 362.
18. Feret F. Minimum flux fusion processing of iron ores for XRF / X-ray Spectrom. 1982. Vol. 11. N 3. P. 128 – 134.
19. Spangenberg J., Fontbote L. X-ray fluorescence analysis of base metal sulphide and iron-manganese oxide ore samples in fused glass disk / X-ray Spectrom. 1994. Vol. 23. N 2. P. 83 – 90.

20. **Kalinin B. D., Plotnikov R. I.** Rentgenospektral'nyi analiz stalei i ego promyshlennoe vnedrenie [X-ray spectral analysis of steels and its industrial implementation] / *Zavod. Lab.* 1986. Vol. 52. N 2. P. 22 – 30 [in Russian].
21. **Ulig S., Mauzerfl K., Yakovlev N. V.** Modern method of control over technological processes in the steel-casting industry by means of X-ray fluorescence analysis / *Refractories and industrial ceramics.* 1999. Vol. 40. N 9 – 10. P. 457 – 460.
22. **Dudik S. L., Kalinin B. D., Rudnev A. V., Sergeev Yu. I.** Analiz stalei i splavov na rentgenovskikh spektrometrakh serii «Spektroskan Maks» [Analysis of Steels and Alloys on a «SPECTROSCAN MAX» X-Ray Spectrometer] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 1. P. 19 – 26 [in Russian].
23. **Coedu A. G., Dorado T., Padilla I., Alguacil F. J.** X-ray fluorescence determination of major and minor elements in ferrotitanium, ferroniobium and ferrovanadium from compressed pellets and fusion beads / *X-ray Spectrom.* 2002. Vol. 31. N 3. P. 424 – 431.
24. **Arapova T. M., Mikhailova L. V., Arkhipova N. V.** Primenenie rentgenovskogo spektrometra ARL 8420 XRF dlya analiza ferrotitana i ferrofosfora / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 2. P. 14 – 17 [in Russian].
25. **Lomakina G. E., Karpov Yu. A., Vernidub O. D.** Rentgenofluores-tsennyi analiz monolitnykh prob ferrotitana i ferromolibdena [X-ray Fluorescence Analysis of Monolithic Samples of Ferrotitanium and Ferromolybdenum] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 9. P. 18 – 21 [in Russian].
26. **Volkov A. I., Osipov K. B., Seregin A. N.** Primenenie rentgenofluores-tsennogo spektrometra «Spektroskan Maks-GV» dlya opredeleniya Mn, Cr, Ti, P v ferrosilikomargantse / *Probl. Chernoi Metallurg. Materialoved.* 2013. N 4. P. 86 – 93 [in Russian].
27. **Jones M. H., Wilson B. W.** Rapid method for the determination of the major components of magnesite, dolomite and related materials by XRF / *Analyst.* 1991. Vol. 116. P. 449 – 452.
28. **Hettipthirana T., Grey N., Naidu R.** Analysis of limestone using borate fusions / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2003. Vol. 58 P. 85 – 95.
29. **Asakura H., Ikegami K., Murata M., Wakita H.** Determination of components in refractories / *X-ray Spectrom.* 2000. Vol. 29. P. 418 – 425.
30. **Mikhailova L. V., Mironova L. V., Murashko E. V.** Razrabotka metodiki vkhodnogo kontrolya periklaza na rentgenovskom spektrometre «Spektroskan-V» / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 2. P. 9 – 11 [in Russian].
31. **Khokhlova I. V., Kuz'mina T. G., Roshchina I. A.** Mnogoélementnoe opredelenie sostava sul'fidnykh rud s pomoshch'yu rentgenofluores-tsennogo metoda analiza / *Zh. Analit. Khim.* 2014. Vol. 69. N 7. P. 774 – 783 [in Russian].
32. **Eagon 2.** Cookbook. — Almelo, Netherlands: PANalytical B.V., 2013. — 60 p.
33. **Claissé F., Blanchette J. S.** Physics and chemistry of borate fusion for XRF spectroscopist. — Quebec, Canada: Fernand Claisse Inc., 2004. — 135 p.
34. **Willis J. P.** XRF sample preparation. Glass beads by borate fusion. — Almelo, Netherlands: PANalytical B.V., 2010. — 58 p.