

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-6-5-12>**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ
ТЕХНИЧЕСКОГО ТАНТАЛА И НИОБИЯ: ОТ СЫРЬЯ ДО ПРОДУКТА**

© **Лилия Юрьевна Межевая¹, Михаил Николаевич Филиппов^{1,2*},
Ольга Игоревна Лямина², Галина Евгеньевна Марьина²,
Александра Александровна Архипенко²,
Василиса Борисовна Барановская^{1,2}**

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Россия, 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4; *e-mail: mn@filippov.org.ru

² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, д. 31.

*Статья поступила 5 апреля 2023 г. Поступила после доработки 5 апреля 2023 г.
Принята к публикации 27 апреля 2023 г.*

Существующие подходы к определению примесей в материалах на основе Ta и Nb предполагают перевод пробы в раствор с последующим выделением примесей. Эта процедура является достаточно сложной и занимает много времени. В связи с этим представляет интерес исследование возможностей прямого, в частности, рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) твердых проб этих материалов. Обычная схема РФА, предполагающая экспериментальное построение градуировочных характеристик для каждого определяемого элемента, требует большого количества образцов сравнения, содержащих весьма широкий набор примесей. В настоящей работе проведена предварительная характеристика образцов технического тантала и ниобия и изделий на их основе. Показано, что для исходных материалов методом РФА можно установить только значимое отсутствие примесей, однако уже для спеченного гидрида ниобия и порошка тантала РФА можно использовать для экспресс-оценки состава. Для анализа предложено применять кристалл-дифракционный спектрометр «Спектроскан Макс-GVM», а для построения градуировки использовать штатное программное обеспечение, реализующее метод фундаментальных параметров (МФП). В этом случае получаемые содержания примесей могут отличаться на 1–2 порядка величины от опорных значений. Такой точности часто достаточно для корректировки технологических процессов. Установлены пределы обнаружения примесей методом РФА в материалах на основе Ta и Nb: для элементов, определяемых по линиям K-серии (от Ti до Co), предел обнаружения лежит в диапазоне от 30 до 60 млн⁻¹. Для элементов, определяемых по линиям M-серии (Ta), предел обнаружения составляет примерно 200 млн⁻¹, по линиям L-серии (Nb) — от 100 до 150 млн⁻¹.

Ключевые слова: тантал; ниобий; материалы на основе Nb и Ta; анализ твердых проб; рентгенофлуоресцентный экспресс-анализ.

**EXPRESS X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS OF TECHNICAL-GRADE TANTALUM
AND NIOBIUM: FROM RAW MATERIALS TO PRODUCTS**

© **Liliya Yu. Mezhevaya,¹ Mikhail N. Filippov,^{1,2*} Olga I. Lyamina,²
Galina E. Mar'ina,² Aleksandra A. Arkhipenko,² Vasilisa B. Baranovskaya^{1,2}**

¹ National University of Science and Technology "MISIS", 4, Leninsky prosp., Moscow, 119049, Russia;
*e-mail: mn@filippov.org.ru

² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, 31, Leninsky prosp., Moscow, 119071, Russia

Received April 5, 2023. Revised April 5, 2023. Accepted April 27, 2023.

Determination of impurities in Ta- and Nb-based materials is a necessary operation in supporting technological processes. The existing approaches involve the transfer of a sample into a solution with subsequent isolation of impurities. This procedure is rather complicated and takes a lot of time. For this reason, it is of interest to study the possibilities of direct analysis of solid-phase samples of materials, e.g., X-ray fluores-

cence analysis (XRF). The usual scheme of X-ray fluorescence analysis, which involves the experimental construction of calibration characteristics for each element to be determined, requires using a large number of reference samples containing a rather wide range of impurities. We present the results of preliminary characterization of samples of technical-grade tantalum and niobium and products on their base. It is shown that for starting materials, only a significant absence of impurities can be determined using XPA, but even for sintered niobium hydride and Ta powder, XPA can be used as a method for rapid assessment of the composition. A SPECTROSCAN MAX GVM crystal-diffraction spectrometer can be used for analysis and a standard software that implements the fundamental parameter method (FPA) can be used for calibration. In this case, the obtained values of the content of impurities may differ by 1–2 orders of magnitude from the reference values. However, such an accuracy is often enough to correct technological processes. The limits of detecting impurities by XRF in Ta- and Nb-based materials are revealed: for elements determined by *K*-series (from Ti to Co), the detection limits lie in the range from 30 to 60 ppm, whereas for the elements determined by *M*-series (Ta) the detection limit is approximately 200 ppm and for *L*-series (Nb) the detection limit is in the range from 100 to 150 ppm.

Keywords: tantalum; niobium; Ta- and Nb-based materials; analysis of solid samples; express X-ray fluorescence analysis.

Введение

Обеспечение безопасности объектов атомной энергетики, а также соответствия продукции авиационной, электронной и радиотехнической промышленности эксплуатационным характеристикам требует постоянного контроля качества и чистоты используемых материалов. Современная опто- и радиоэлектроника, приборо- и автомобилестроение, химическая промышленность, металлургия, атомная и альтернативная энергетика напрямую зависят от качества используемых редких металлов (РМ), контроль химического состава и структуры которых — неотъемлемая часть производства материалов, содержащих РМ. В 70–80-х годах прошлого века для анализа материалов на основе РМ в основном использовали методы оптико-спектрального анализа, дуговой атомно-эмиссионный метод был стандартизован [1]. Сейчас большинство применяемых методик анализа включает перевод редких металлов в раствор и предварительное отделение примесей от основы пробы ввиду матричного влияния Ta и Nb [2, 3]. Однако масштабы применения редких тугоплавких материалов, таких как Nb и Ta, требуют развития методических подходов к экспрессной химической идентификации и панорамному химическому анализу. В значительной

степени это связано с длительностью переведения пробы в раствор, многостадийностью операций, разделением и маскированием мешающих примесей. Таким образом, возникает потребность в разработке методик прямого анализа твердых проб материалов, содержащих РМ, с учетом возможностей современной аппаратуры, метрологического и информационного обеспечения, что в первую очередь относится к методу РФА [4, 5]. Группа РМ обширна по составу и разнообразна по свойствам элементов, поэтому использование метода РФА перспективно для определения РМ как с точки зрения селективности, универсальности в части форм нахождения элементов, так и экспрессности [6, 7].

Цель данной работы — исследование аналитических возможностей РФА применительно к ниобию, танталу, исходным и промежуточным продуктам их получения.

Первичная характеристика объектов исследования

Первичная характеристика объектов технологического передела осуществлена с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и дуговым источником возбуждения спектра (ДАЭС), а также масс-спектрометрии с искровым источником ионизации (ИМС) (табл. 1–4).

Методом ИМС установлено, что содержание Ti, Mo, Zr, Ni, Al, Mg, Mn, Co, Sn, W в представленных пробах исходного и промежуточного материалов на основе Nb не превышает $3 \cdot 10^{-6} \%$, Si и Cu — $2 \cdot 10^{-5} \%$.

Содержание Mg, Mn, Co, Sn в представленных пробах конечного продукта на основе Nb не превышает $3 \cdot 10^{-6} \%$.

По данным ИМС содержание Zr, Al, Mg, Mn, Co в представленных пробах Ta — не более $3 \cdot 10^{-6} \%$.

Таблица 1. Результаты предварительного изучения исходного и промежуточного материалов на основе Nb

Table 1. Results of a preliminary study of the initial and intermediate materials based on Nb

Элемент	Содержание, %			
	Слиток ниобия (входной контроль сырья)		Спеченный гидрид ниобия (промежуточный)	
	АЭС-ИСП	ИМС	АЭС-ИСП	ИМС
Ta	<0,01	0,002	0,033	0,018
W	<0,01	<0,00001	<0,01	0,0005
Fe	<0,01	0,0001	Не опр.	0,0001

Предварительное изучение исследуемых материалов на основе ниобия и тантала показало, что целевыми контролируруемыми технологически значимыми примесями являются Nb, Ta, Ti, Cr, Mo, Si, Al, Fe, Cu, Ni.

В качестве объектов исследования выбраны исходный слиток Nb, пластина и порошок Ta, а также спеченный гидрид ниобия и конечный продукт Nb.

Экспериментальная часть

Для рентгенофлуоресцентного анализа использовали спектрометр «Спектроскан Макс-GVM» (ООО «НПО Спектрон», г. Санкт-Петербург) с МФП [8].

Рабочие параметры спектрометра: напряжение на аноде рентгеновской трубки — от 20 до 40 кВ; ток рентгеновской трубки — от 0,5 до 3,5 мА; материал анода рентгеновской трубки —

Таблица 2. Результаты предварительного изучения конечного продукта на основе Nb

Table 2. Results of a preliminary study of the final product based on Nb

Элемент	Содержание, %			
	Порошок ниобия (партия 1)		Порошок ниобия (партия 2)	
	АЭС-ИСП	ИМС	АЭС-ИСП	ИМС
Ta	0,394	0,3	0,033	0,018
W	0,011	0,0005	<0,01	0,0005
Ti	<0,01	0,0002	<0,01	0,001
Si	<0,01	0,005	<0,01	0,02
Fe	<0,01	0,03	<0,01	0,04
Mo	<0,01	0,004	<0,01	0,0001
Cu	<0,01	0,002	<0,01	0,002
Zr	<0,01	0,005	<0,01	0,0006
Ni	<0,01	0,0007	<0,01	0,005
Al	<0,01	0,02	<0,01	0,02

Таблица 3. Результаты предварительного изучения исходного и промежуточного материалов на основе Ta

Table 3. Results of a preliminary study of initial and intermediate materials based on Ta

Элемент	Содержание, %				
	Пластина Ta (входной контроль сырья)		Дегидрированный порошок Ta (промежуточный)		
	АЭС-ИСП	ИМС	АЭС-ИСП	ИМС	ДАЭС
Nb	0,0480	0,030	0,046	0,0300	0,042
W	<0,01	0,006	<0,01	0,0050	He опр.
Ti	<0,01	<0,000001	<0,01	<0,000001	<0,0005
Cr	<0,01	0,000007	<0,01	0,004	0,0085
Mo	<0,01	0,0005	<0,01	0,004	0,0024
Si	<0,01	0,00005	<0,01	0,0003	<0,0005
Fe	<0,01	0,00003	0,0280	0,0300	0,025
Cu	<0,01	0,00002	<0,01	0,0009	0,001
Ni	<0,01	<0,000002	<0,01	0,004	0,008
Sn	<0,01	<0,000003	<0,01	0,0007	0,0002

Таблица 4. Результаты предварительного изучения конечного продукта на основе Ta

Table 4. Results of a preliminary study of the final product based on Ta

Элемент	Содержание, %				
	Танталовый порошок 1 (продукт, проба 21423)		Танталовый порошок 2 (продукт, проба 21424)		
	АЭС-ИСП	ИМС	АЭС-ИСП	ИМС	ДАЭС
Nb	0,042	0,05	0,048	0,04	0,045
W	<0,01	0,004	<0,01	0,001	He опр.
Ti	<0,01	0,0003	<0,01	0,0004	<0,0005
Cr	<0,01	0,009	0,0385	0,04	0,027
Mo	<0,01	0,007	<0,01	0,0050	0,0015
Fe	0,028	0,05	0,12	0,15	0,075
Cu	He опр.	0,0003	He опр.	0,0010	<0,0005
Ni	He опр.	0,007	<0,01	0,009	0,012
Mn	He опр.	<0,000001	He опр.	0,002	0,0014

Pd; кристаллы-анализаторы — LiF(200), PET, KAP (RbAP).

Спектральные наложения. При определении возможных спектральных помех (табл. 5) необходимо учитывать, что содержание Ta и Nb как основных элементов на несколько порядков превосходит содержание примесей, поэтому влияние Ta и Nb может быть существенным за пределами интервала, равного полной ширине на половине высоты их ярких линий.

Для примесных элементов приведены только первые порядки наложений, для Ta и Nb — также и вторые порядки. Для Fe, Al и Si в материалах, состав которых выявлен в ходе предварительной характеристики, значимые наложения отсутствуют. При этом необходимо отметить, что регистрация линий Si и Al в связи с инструментальными особенностями используемого спектрометра осложнена, поэтому эти элементы из дальнейшего рассмотрения были исключены.

Кроме учета наложений, необходимо иметь в виду, что в приборе «Спектроскан Макс-GVM» присутствует аппаратный пик Fe.

Обсуждение результатов

Оценка пределов обнаружения искомых аналитов в исследуемых материалах. Оценку пре-

делов обнаружения выполняли в соответствии с алгоритмом, предложенным в работах [9, 10]:

$$c_{\min} = 3\sqrt{2}s_b \frac{\Delta c}{\Delta I}, \quad (1)$$

где $c_{\min}$ — предел обнаружения; s_b — среднеквадратическое отклонение (СКО) отдельных результатов измерений фона; $\Delta c/\Delta I$ — значение обратной чувствительности.

СКО фона, соответствующее положению аналитической линии, оценивали по формуле:

$$s_b = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (I_{bi} - \bar{I}_b)^2}, \quad (2)$$

где I_{bi} — значение интенсивности фона в i -м измерении; $\bar{I}_b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{bi}$; n — число измерений.

Определение $c_{\min}$ для элементов, определяемых по линиям K-серии. Экспериментальное определение предела обнаружения проводили для аналитической линии $\text{TiK}\alpha_{1,2}$ в Nb, поскольку для имеющихся образцов она свободна от наложений линий примесей. Измерения выполнены при напряжении на трубке 40 кВ, токе трубки 0,5 мА с использованием кристалла-анализатора LiF(200) (число измерений фона и интенсивности линии аналита $n = 10$), время набора данных — 20 с). Оценка СКО отдельных результатов измерений фона по формуле (2) составила $\sim 11,5$ имп, $\Delta I \approx 11695,4$ имп (средняя интенсивность на пике за вычетом средней интенсивности фона в положении максимума линии). Значение обратной чувствительности $\Delta c/\Delta I \approx 6,651 \cdot 10^{-5}$ %/имп. Таким образом, по формуле (1) имеем: $c_{\min} \approx 0,0032 \% = 32 \text{ млн}^{-1}$.

Уменьшение напряжения на трубке до 20 кВ приводит к повышению предела обнаружения до 40 млн⁻¹.

Оценка предела обнаружения по Fe, выполненная аналогичным образом для линии $\text{K}\alpha_{1,2}$, показала несколько большие значения: $c_{\min} \approx 60 - 80 \text{ млн}^{-1}$ для напряжения на трубке 40 кВ. Это может быть связано с наличием аппаратного пика железа в данном приборе.

Основываясь на полученных значениях для Ti и принимая во внимание близкие выходы флуоресценции для линий K-серии элементов от Ti до Ni, можно считать их предел обнаружения в материалах на основе ниобия равным 30 – 60 млн⁻¹.

Предел обнаружения Ta в материале на основе Nb оценили аналогично для следующих условий: напряжение на трубке — 40 кВ, ток трубки — 0,5 мА, время набора данных — 200 с. В качестве аналитической выбрана линия $\text{TaK}\beta$, так

Таблица 5. Основные спектральные наложения

Table 5. Main spectral overlaps

Аналитическая линия	Положение линии, мÅ	Возможные наложения, мÅ
TaLa ₁	1522	CuKa ₁ 1540,6
TaLa ₂	1533	CuKa ₂ 1542,4
TaLβ	1327	WLa _{1,3} 1338 NiKβ _{1,3} 1500 NbKβ _{1,3} (II) 1331,2 NbKβ ₃ (II) 1332,2
TaMa	7252	Не попадает в диапазон кристалла PET
TaMβ	7023	WMa ₁ 6983 WMa ₂ 6992
NbLa ₁	5724	ZrLa ₁ 5710
NbLa ₂	5732	
NbLβ ₁	5492	MoLa ₁ 5407 MoLa ₂ 5414
TiKa ₂	5504	NbLβ ₁ 5492
TiKa ₁	5497	
CuKa	1541,7	NbKa(II) 1486
CrKa	2290,9	TaLy(II) 2272
NiKa	1659,1	WLa 1678
MoKa	1411,0	ZrKβ ₂ 1394 CuKβ ₂ 1422,2

Таблица 6. Условия проведения экспресс-РФА материалов на основе Ta и Nb**Table 6.** Conditions for express XRF analysis of materials based on Ta and Nb

Элемент	Аналитическая линия	Кристалл-анализатор	Элемент	Аналитическая линия	Кристалл-анализатор
Ta	TaL $\alpha_{1,2}$	LiF(200)	Cr	CrK $\alpha_{1,2}$	LiF(200)
Nb	NbL $\alpha_{1,2}$	PET	Ni	NiK $\alpha_{1,2}$	LiF(200)
Ti	TiK $\alpha_{1,2}$	LiF(200)	Si	SiK $\alpha_{1,2}$	PET
Fe	FeK $\alpha_{1,2}$	LiF(200)	Mo	MoK α	LiF(200)
Zr	ZrL α	PET	Al	AlK $\alpha_{1,2}$	RbAP
Cu	CuK α	LiF(200)			

как α -линия не попадает в угловой диапазон кристалла PET на данном приборе, а интенсивность на кристалле RbAP существенно хуже. Оценка предела обнаружения дает значение около 200 млн⁻¹. Значения пределов обнаружения других элементов, определяемых по линиям *M*-серии, должны быть аналогичными. Линии *M*-серии не могут использоваться в программе МФП для описываемого эксперимента, однако возможна разработка методики для определения конкретных элементов.

Таким образом, поскольку фон от линии *K*-серии от Ti до Co носит монотонный характер и выход флуоресценции также меняется монотонно, можно считать, что $c_{\min}$ для *K*-серии лежит в диапазоне от 30 до 60 млн⁻¹. Для элементов, определяемых по линиям *M*-серии (Ta), $c_{\min}$ составляет примерно 200 млн⁻¹, по *L*-серии (Nb) — от 100 до 150 млн⁻¹.

Полученные результаты позволяют использовать спектрометр «Спектроскан Макс-GVM» для экспресс-определения примесей, содержания которых превышают указанные значения.

Рентгенофлуоресцентный экспресс-анализ материалов на основе Ta и Nb. Основные параметры проведения РФА материалов на основе тантала и ниобия приведены в табл. 6 (напряжение на трубке — 40 кВ; ток трубки — 3,5 мА, если не оговорено иное).

Предварительная подготовка порошковых проб состояла в следующем: в качестве анализируемого материала использовали измельченный порошок, гомогенный по гранулометрическому и химическому составу, крупностью до 60 мкм, массой 1,0 – 2,0 г. Таблетки-излучатели для РФА готовили на полуавтоматическом гидравлическом прессе Herzog НТР-40, в качестве подложки использовали борную кислоту.

Содержания определяемых компонентов устанавливали с использованием встроенного программного обеспечения спектрометра «Спектр-Квант» с применением МФП [11 – 15]. Этот метод основан на установлении математической зависимости между измеренной и расчетной интенсивностями аналитического сигнала с учетом

таких факторов, как массовые коэффициенты поглощения, выходы флуоресценции, интенсивности первичного спектра, углы падения первичного рентгеновского излучения на образец и отражения флуоресцентного излучения, и ряда других параметров.

Чаще всего МФП используют при установлении содержаний компонентов проб неизвестного состава. Он отличается экспрессностью, однако является менее точным по сравнению с построением градуировочных зависимостей с использованием стандартных образцов состава. С середины прошлого века ведутся работы по усовершенствованию МФП применительно к различным приборам.

Необходимо отметить, что во многих случаях имеют место значительные наложения аналитических линий, что может приводить к значимым искажениям результатов, получаемых с применением МФП. Регистрация сигнала означает, что содержание примеси выше предела обнаружения. Без специальной настройки программного обеспечения и применения поправок можно утверждать, что численные значения содержаний могут отличаться от опорных значений на 1 – 2 порядка величины. Важной для корректировки технологических процессов является возможность быстрого установления наличия той или иной примеси на определенном уровне.

Сопоставление результатов РФА с результатами предварительной характеристики.

В табл. 7, 8 сопоставлены результаты, полученные методами РФА и АЭС-ИСП. Использована аттестованная методика АЭС-ИСП со следующими метрологическими характеристиками: для содержания примесей в редких тугоплавких металлах от 0,001 до 0,5 % масс. диапазон стандартных отклонений (Sr) — 0,00003 – 0,013 % масс.

Как видно из представленных данных, наблюдается корреляция результатов АЭС-ИСП и РФА, при этом результаты РФА, как правило, являются несколько завышенными. Это наглядно иллюстрируют рис. 1, 2.

Полученные расхождения между результатами АЭС-ИСП и РФА по методу фундаменталь-

Таблица 7. Результаты сопоставительного эксперимента для проб на основе Nb**Table 7.** Results of the comparative experiment for Nb-based samples

Проба	Элемент	Содержание, %	
		АЭС-ИСП	РФА
Nb слиток	Ta	<0,01	0,015
	Fe	<0,005	0,009
	Nb	Основа	99,86
NbH	Ta	0,033	0,13
	Fe	<0,005	0,006
	Nb	Основа	99,87
Nb порошок, партия 1	Ta	0,4	0,5
	Fe	<0,005	0,09
	Cu	<0,005	0,02
	Nb	Основа	99,89
Nb порошок, партия 2	Ta	<0,01	0,2
	Fe	<0,005	0,04
	Cu	<0,005	0,03
	Nb	Основа	99,73

ных параметров являются значимыми. Возможные причины этого отмечены выше. При этом данные результаты демонстрируют практическую возможность определения ряда технически важных примесей в ниобии и тантале без специальной подготовки пробы и настройки программного обеспечения. В перспективе могут быть введены поправки в результаты и корректировка в методику.

Заключение

Установлено, что РФА может быть использован для экспрессной идентификации примесей в техническом тантале и ниобии на различных стадиях производственного цикла. Пределы обнаружения элементов, определяемых по линиям *K*-серии, в пробах исследуемого состава лежат в диапазоне от 30 до 60 млн⁻¹, для элементов, определяемых по линиям *M*-серии, значения ПО порядка 200 млн⁻¹, по линиям *L*-серии — от 100 до 150 млн⁻¹. При использовании МФП без специальной подготовки полученные значения могут отличаться от опорных на 1–2 порядка величины. Этого в большинстве случаев достаточно для корректировки технологических процессов. Разработка специальных методик может существенно повысить правильность экспресс-анализа.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государствен-

Таблица 8. Результаты сопоставительного эксперимента для проб на основе Ta**Table 8.** Results of the comparative experiment for Ta-based samples

Проба	Элемент	Содержание, %	
		АЭС-ИСП	РФА
Ta пластина	Nb	0,048	0,11
	Cr	<0,01	<0,006
	Fe	<0,005	<0,006
	Ni	<0,01	<0,006
	Ta	Основа	99,85
Дегидрированный порошок Ta	Nb	0,046	0,11
	Cr	0,004	0,04
	Fe	0,03	0,09
	Ni	<0,01	0,05
	Ta	Основа	99,71
Ta порошок 1	Nb	0,042	0,075
	Cr	<0,01	0,04
	Fe	0,028	0,07
	Ni	<0,01	0,08
	Ta	Основа	99,73
Ta порошок 2	Nb	0,048	0,09
	Cr	0,039	0,05
	Fe	0,12	0,17
	Ni	<0,01	0,08
	Ta	Основа	99,61

ного задания ИОНХ РАН с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мосичев В. И., Николаев Г. И., Калинин Б. Д. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ: справ. Т. 2. — СПб.: НПО «Профессионал», 2006. — 716 с.
2. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Проблемы стандартизации методов химического анализа в металлургии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 5–14. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-5-14
3. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Методы анализа редких и благородных металлов — пути развития / Аналитика. 2019. Т. 9. С. 40–47. DOI: 10.22184/2227-572X.2019.09.1.40.47
4. Суворова Д. С., Худоногова Е. В., Ревенко А. Г. Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения содержания Ga, Hf и Ta в редкоземельных рудах / Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 4. С. 344–354. DOI: 10.15826/analitika.2016.20.4.009
5. Suvorova D., Khudonogova E., Revenko A. X-ray fluorescence determination of Cs, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition / X-Ray Spectrom. 2017. Vol. 46. N 3. P. 200–208. DOI: 10.1002/xrs.2747
6. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. — М.: Наука, 1969. — 336 с.
7. Ревенко А. Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. — Новосибирск: Наука, 1994. — 264 с.

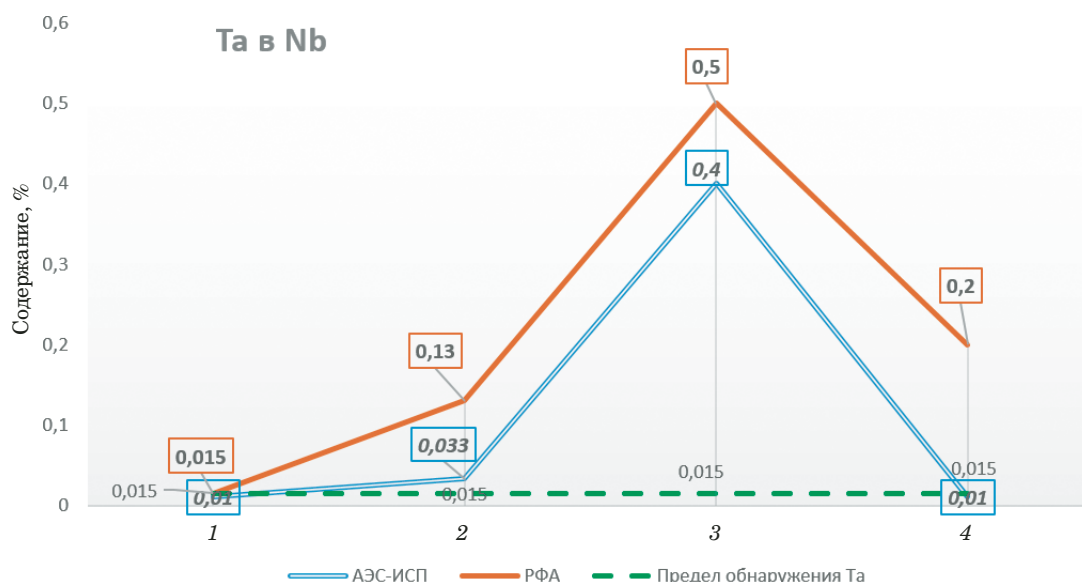


Рис. 1. Результаты определения тантала в материалах на основе ниобия методами АЭС-ИСП и РФА (1 — слиток Nb; 2 — NbH; 3, 4 — порошок Nb)

Fig. 1. Results of the determination of Ta content in Nb-based materials by ICP-AES and XRF (1 — Nb bar; 2 — NbH; 3, 4 — Nb powder)

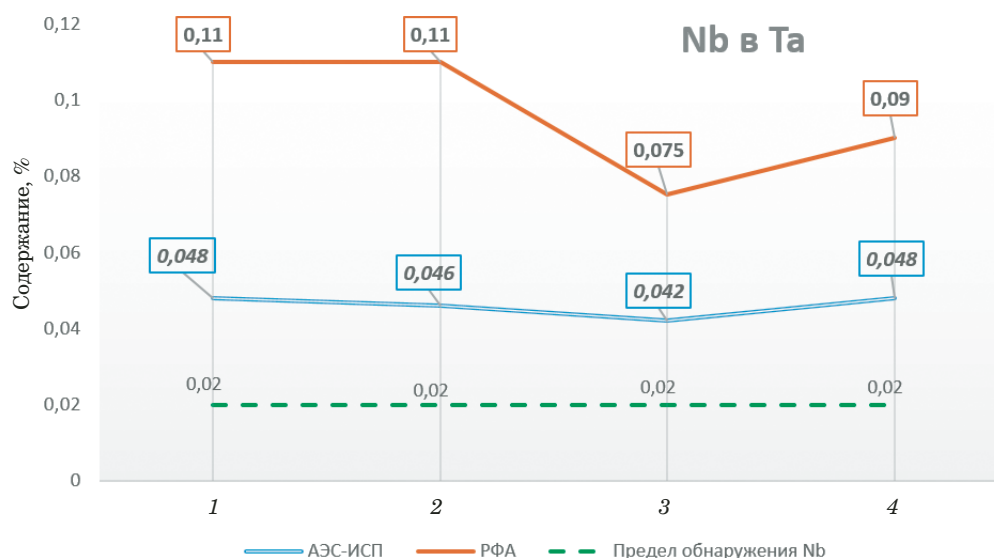


Рис. 2. Результаты определения ниобия в материалах на основе тантала методами АЭС-ИСП и РФА (1 — пластина Ta; 2 — дегидрированный порошок Ta; 3, 4 — порошок Ta)

Fig. 2. Results of the determination of Nb content in Ta-based materials by ICP-AES and XRF (1 — Ta plate; 2 — Ta dehydrated powder; 3, 4 — Ta powder)

8. Жижин И. П., Калинин Б. Д., Литинский А. В. и др. Рентгенофлуоресцентные спектрометры серии «Спектроскан Макс». Аналитические характеристики / Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 4. С. 463 – 469.
9. Борхоев В. Я. О связи пределов обнаружения и определения в рентгенофлуоресцентном анализе / Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1143 – 1148. DOI: 10.7868/S0044450215090042
10. Борхоев В. Я. О пределе обнаружения в рентгенофлуоресцентном анализе / Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 11. С. 1141 – 1146. DOI: 10.7868/S0044450214110024
11. Sherman J., Winifred J. M. Adjustment of an Inverse Matrix Corresponding to Changes in the Elements of a Given Column

or a Given Row of the Original Matrix / Ann. Math. Stat. 1950. Vol. 21. N 1. P. 124 – 127. DOI: 10.1214/aoms/1177729893

12. Бондаренко А. В., Белоновский А. В., Кацман Я. М. Применение метода фундаментальных параметров при рентгенофлуоресцентном анализе пульповых продуктов обогащения руд / Горная промышленность. 2021. № 5 – 2. С. 84 – 88.
13. Mantler M., Willis J., Lachance G., et al. Quantitative analysis / Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, Eds. — Berlin – Heidelberg: Springer, 2006. P. 309 – 410. DOI: 10.1007/978-3-540-36722-2_5

14. **Борходоев В. Я.** Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. — Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. — 279 с.
15. **Rousseau R.** Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis — A tutorial / Spectrochim. Acta. B. 2006. Vol. 7. P. 759 – 777. DOI: 10.1016/j.sab.2006.06.014

REFERENCES

1. **Mosichev V. I., Nikolaev G. I., Kalinin B. D.** Metals and alloys. Analysis and research. Methods of atomic spectroscopy. Atomic emission, atomic absorption and X-ray fluorescence analysis: Guide. Vol. 2. — St. Petersburg: NPO “Professional”, 2006. — 716 p. [in Russian].
2. **Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B.** Issues of standardization of the methods of chemical analysis in metallurgy / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 5 – 14 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-5-14
3. **Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B.** Methods for the analysis of rare and precious metals — ways of development / Analytika. 2019. Vol. 9. N 1. P. 40 – 47 [in Russian]. DOI: 10.22184/2227-572X.2019.09.1.40.47
4. **Suvorova D., Khudonogova E., Revenko A.** Development of the XRF determination technique for the Ga, Hf, and Ta contents in rare earth ores / Analit. Kontrol'. 2016. Vol. 20. N 4. P. 344 – 354 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2016.20.4.009
5. **Suvorova D., Khudonogova E., Revenko A.** X-ray fluorescence determination of Cs, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition / X-Ray Spectrom. 2017. Vol. 46. N 3. P. 200 – 208. DOI: 10.1002/xrs.2747
6. **Losev N. F.** Quantitative X-ray fluorescent analysis. — Moscow: Nauka, 1969. — 336 p. [in Russian].
7. **Revenko A. G.** X-ray spectral fluorescence analysis of natural materials. — Novosibirsk: Nauka, 1994. — 264 p. [in Russian].
8. **Zhizhin L. P., Kalinin B. D., Liunski A. V., et al.** X-ray fluorescence spectrometers “Spectroscan Maks”. Analytical parameters / Analit. Kontrol'. 2002. Vol. 6. N 4. P. 463 – 469 [in Russian].
9. **Borkhodoev V. Ya.** About a correlation between the limits of detection and determination in X-ray fluorescence analysis / J. Anal. Chem. 2015. Vol. 70. N 11. P. 1307 – 1312. DOI: 10.1134/S106193481509004X
10. **Borkhodoev V. Ya.** About the limit of detection in X-ray fluorescence analysis / J. Anal. Chem. 2014. Vol. 69. N 11. P. 1041 – 1046. DOI: 10.1134/S1061934814110021
11. **Sherman J., Winifred J. M.** Adjustment of an Inverse Matrix Corresponding to Changes in the Elements of a Given Column or a Given Row of the Original Matrix / Ann. Math. Stat. 1950. Vol. 21. N 1. P. 124 – 127. DOI: 10.1214/aoms/1177729893
12. **Bondarenko A. V., Belonovsky A. V., Katzman Ya. M.** Application of fundamental parameter method in X-ray fluorescence Analysis of Pulp Products in Ore Concentration / Gorn. Prom. 2021. N 5 – 2. P. 84 – 88 [in Russian].
13. **Mantler M., Willis J., Lachance G., et al.** Quantitative analysis / Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, B. Beckhoff, B. Kanngießner, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, Eds. — Berlin – Heidelberg: Springer, 2006. P. 309 – 410. DOI: 10.1007/978-3-540-36722-2_5
14. **Borkhodoev V. Ya.** X-ray fluorescence analysis of rocks by the method of fundamental parameters. — Magadan: SVKNII FEB RAN, 1999. — 279 p. [in Russian].
15. **Rousseau R.** Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis — A tutorial / Spectrochim. Acta. B. 2006. Vol. 7. P. 759 – 777. DOI: 10.1016/j.sab.2006.06.014