

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-2-5-11>

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ЦИНК-АЛЮМИНИЙ-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© Мария Юрьевна Лепилина<sup>1\*</sup>, Елена Всеволодовна Якубенко<sup>1</sup>,  
Татьяна Николаевна Ермолаева<sup>2</sup>, Василиса Борисовна Барановская<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», Россия, 398040, г. Липецк, пл. Металлургов, д. 2;  
\*e-mail: [lepilina\\_my@nlmk.com](mailto:lepilina_my@nlmk.com)

<sup>2</sup> Липецкий государственный технический университет, Россия, 398600, г. Липецк, ул. Московская, д. 30;  
e-mail: [erm1704@gmail.com](mailto:erm1704@gmail.com)

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

*Статья поступила 1 декабря 2023 г. Поступила после доработки 16 декабря 2023 г.  
Принята к публикации 22 декабря 2023 г.*

Разработана методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) цинк-алюминий-магние-вых сплавов, позволяющая определять Mg, Al, Pb, Si, Cu, Mn, Fe и Ni. Установлено влия-ние способа пробоподготовки на линейность градуировочных графиков для определения элементов. Исследованы условия определения основных легирующих (Al, Mg) и примес-ных (Pb, Fe, Cu, Si, Mn, Ni) элементов методом РФА. Предложено использование коррек-ции матричного влияния выбором альфа-коэффициентов по интенсивности рентгеновско-го излучения с последующим автоматическим преобразованием функции в линейный вид. Градуировочные графики для определения Mg в диапазоне 0,00019 – 5,04 %, Al — 0,0002 – 12,4 %, Pb — 0,0012 – 2,07 %, Si — 0,0005 – 0,12 %, Cu — 0,0006 – 5,95 %, Mn — 0,0004 – 0,00524 %, Fe — 0,0009 – 0,41 %, Ni — 0,0009 – 0,27 % получены с применением стандартных образцов и производственных проб сплавов, химический состав которых предварительно установлен методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктив-но-связанной плазмой. Правильность разработанной методики подтверждена путем ана-лиза стандартных образцов и сопоставлением результатов анализа с применением теста Стьюдента.

**Ключевые слова:** цинк-алюминий-магние-вые сплавы; рентгенофлуоресцентный ана-лиз; градуировочный график.

## DEVELOPMENT OF A TECHNIQUE FOR X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF ZINC-ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOYS

© Maria Yu. Lepilina,<sup>1\*</sup> Elena V. Yakubenko,<sup>1</sup>  
Tatyana N. Ermolaeva,<sup>2</sup> Vasilisa B. Baranovskaya<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Novolipetsk Metallurgical Plant, 2, pl. Metallurgov, Lipetsk, 398040, Russia; \*e-mail: [lepilina\\_my@nlmk.com](mailto:lepilina_my@nlmk.com)

<sup>2</sup> Lipetsk State Technical University, 30, Moskovskaya ul., Lipetsk, 398600, Russia; e-mail: [erm1704@gmail.com](mailto:erm1704@gmail.com)

<sup>3</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 31, Leninsky prosp., Moscow, 119991, Russia.

*Received December 1, 2023. Revised December 16, 2023. Accepted December 22, 2023.*

A technique for X-ray fluorescence spectral analysis of zinc-aluminum-magnesium alloys has been developed, which allows the determination of Mg, Al, Pb, Si, Cu, Mn, Fe, Ni content in the alloy. The effect of the sample preparation method on the linearity of calibration graphs is revealed. The conditions for determining the main alloying (Al, Mg) and impurity (Pb, Fe, Cu, Si, Mn, Ni) elements by X-ray fluorescence spectrometry were studied. It is proposed to use the correction of the matrix effect by selecting alpha coefficients for the intensity of X-ray radiation with subsequent automatic conversion of the function into a linear form. Calibration graphs for determination of the elements in the corresponding ranges, i.e., Mg (0.00019 – 5.04%), Al (0.0002 – 12.4%), Pb (0.0012 – 2.07%), Si (0.0005 – 0.12%), Cu (0.0006 – 5.95%), Mn (0.0004 – 0.00524%), Fe (0.0009 – 0.41%), Ni (0.0009 – 0.27%), were obtained using standard reference samples and production samples of the alloys, the chemical composition of which was previously determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The correctness of the

developed methodology was confirmed by analysis of standard samples and comparative analysis of the obtained results using the Student's *t*-test.

**Keywords:** zinc-aluminum-magnesium alloys; X-ray fluorescence analysis; calibration curve.

## Введение

В настоящее время перспективным направлением развития металлургической промышленности является производство цинковых сплавов, нанесение которых на поверхность готовой продукции помогает решить важнейшую задачу защиты стального проката от коррозии. Для нанесения цинковых покрытий обычно используют метод горячего погружения стального проката в расплав. Улучшению антикоррозионных свойств покрытий способствует легирование цинковых сплавов Mg, Al или Cu. При этом цинковый расплав, легированный Mg и Al (ЦАМ), в процессе кристаллизации на поверхности стального листа образует разветвленную эвтектическую структуру, что дополнительно повышает коррозионную стойкость металлургической продукции за счет удлинения пути проникновения кислорода и влаги к поверхности проката [1]. Требования к химическому составу ЦАМ сплавов отражены в нормативно-технической документации [2]. Поэтому определение легирующих элементов в цинковом сплаве является актуальной задачей.

Современная методическая база количественного анализа цинковых сплавов включает целый ряд методик: фотометрических (ФР.1.31.2006.02890), атомно-абсорбционных (ГОСТ 25284.1-8), искровых атомно-эмиссионных (ГОСТ 23328) [3] и атомно-эмиссионных с индуктивно-связанной плазмой (ФР.1.31.2007.04186) или тлеющим разрядом [4], масс-спектрометрических с индуктивно-связанной плазмой [5]. Перечисленные методы обладают рядом преимуществ (высокой чувствительностью и селективностью, широкими диапазонами определяемых содержаний, низкими пределами обнаружения, однако большинство из них требует переведения пробы в раствор, что увеличивает продолжительность анализа.

В настоящее время наиболее перспективным для определения элементов в цинковых сплавах является метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Достоинства РФА — экспрессность (время анализа — 1–5 мин), точность (относительная погрешность результатов — 2–10 %), простота реализации за счет автоматизации процесса и отсутствия необходимости перевода пробы в раствор, что позволяет улучшить экологичность проведения измерений по сравнению с другими методами. Современные методики РФА характеризуются относительным стандартным отклонением 0,1–0,5 % и нижними грани-

цами определяемых содержаний от 0,00001 до 0,05 % в зависимости от химического состава анализируемого материала [6, 7]. Кроме того, пределы определения элементов методом РФА могут быть существенно снижены при использовании предварительного концентрирования, в частности, сорбционного на твердых полимерах [8]. Улучшению метрологических характеристик методик анализа монолитных проб сталей и сплавов также способствует коррекция матричных эффектов и наложений спектральных линий [9]. Повысить точность определения компонентов, например, при анализе минерального сырья также возможно при использовании рассеянного излучения в качестве внутреннего стандарта (модифицированный способ стандарта-фона) [10–13].

Еще одним преимуществом РФА является определение компонентов в пробах неизвестного состава. Для решения этой задачи используют расчетный метод фундаментальных параметров, который положительно зарекомендовал себя при анализе твердых проб, содержащих редкие металлы [14]. Однако для метода фундаментальных параметров необходима разработка специального математического алгоритма многопараметрического расчета, обеспечивающего достаточный уровень точности результатов РФА [15, 16].

Несмотря на многочисленные достоинства РФА, в настоящее время отсутствуют аттестованные методики количественного анализа ЦАМ сплавов с полным перечнем нормируемых элементов. В связи с этим целью настоящего исследования является разработка методики определения компонентов цинк-алюминий-магниевых сплавов методом РФА.

## Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны ЦАМ сплавы, состав которых приведен в табл. 1.

Для анализа использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр с волновой дисперсией S8 TIGER (Bruker AXS, Германия). Для определения нормируемых элементов в широком диапазоне концентраций строили градуировочные графики с применением стандартных образцов цинкового типа: ЦАМ9-1,5, ЦАМ10-5, ЦАМ9-1,5Л, ЦАМ10-5Л, ЦАМ9-1,5ч, ЦАМ10-5ч (комплект М28), ЦФ4, ЦА4о (комплект М92), ЦАМ9-1,5 (комплект М160); 41X Z3: IMPURITIES IN ZINC (CAST); комплект VSZ2 (табл. 2) и производ-

ственных проб, состав которых был предварительно установлен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) (ZAM-МА-2, ZAM-О).

Подготовку проб для последующего спектрального анализа проводили с применением полуавтоматического фрезерного станка Herzog HPF (фрезы CoroMill) или ручного шлифовального станка Herzog HT350 (электрокорундовая шкурка).

### Обсуждение результатов

Прецизионность результатов РФА зависит от совокупности факторов: выбора способа подготовки поверхности, обоснования условий измерения аналитического сигнала (выбора аналитической линии, кристалла-анализатора и коллиматора; силы тока, напряжения рентгеновской трубки, времени накопления аналитического сигнала, ширины окна дискриминации), а также способа построения градуировочных графиков.

При построении градуировочных графиков для определения Mg, Al, Pb, Fe, Mn, Si, Cu в цинковых сплавах подготовку проб осуществляли путем обработки литых образцов как на шлифовальном (Herzog HT350), так и на полуавтоматическом фрезерном станке (Herzog HPF). Фрезеровка позволяет минимизировать риски загрязнения анализируемой поверхности [17], что подтверждается сопоставлением градуировочных зависимостей и их характеристик на примере определения Mg (табл. 3).

Оптимальные параметры измерения сигнала (напряжение и ток трубки), кристалл-анализатор, коллиматор и фильтр выбирали с учетом матричного состава анализируемых проб (табл. 4).

В зависимости от энергии возбуждения элементов были выбраны следующие значения напряжения рентгеновской трубки: для Fe, Pb, Cu, Mn — 60 кВ; Zn — 50 кВ; Al, Mg, Si — 30 кВ. При определении Zn, Al, Mg необходимо варьировать ток трубки, чтобы регулировать интенсивность спектральных линий во избежание насыщения сигнала. Расчет значения тока выполнен автома-

тически программным обеспечением спектрометра (порог интенсивности 1500 кимп/с). Интенсивность линий снижали применением коллиматоров с высоким разрешением (степень разрешения определена углом раскрытия).

Для регистрации рентгеновского излучения определяемых элементов и учета наложения соседних линий применяли кристаллы-анализаторы с различными значениями межплоскостных расстояний и ориентацией плоскости поверхности, которые определяют степень разрешения. При выборе кристалла-анализатора руководствовались условием, что чем меньше межплоскостное расстояние кристалла, тем выше его способность к разрешению пиков. В работе использовали кристаллы XS-55, PET, LiF200. Для определения Al, Zn, Cu использовали коллиматор с углом дифракции 0,23°, для Mg, Pb, Fe, Si, Mn — коллиматор с углом раскрытия 0,46°.

Особое внимание уделяли выбору условий определения Pb, Fe, Cu, Si: чтобы увеличить чувствительность определения этих элементов из-за их низкой концентрации, время накопления аналитического сигнала для минимизации флуктуаций фона и увеличения соотношения сигнал/шум должно быть оптимальным (табл. 4). Экспериментально установлено время накопления сигнала, равное 100 с для Pb и 60 с для Fe, Cu и Si. Выбор ширины окна дискриминации осуществлен в программном обеспечении (после сканирования аналитических сигналов элементов на выбранных линиях) по принципу обеспечения регистрации максимальной интенсивности аналитического сигнала (для низких концентраций предпочтительным является узкое окно дискриминации).

Особенность РФА — высокое матричное влияние, ввиду этого уравнение градуировочного графика, как правило, представлено формулой:

$$C_i = AI^3 + BI^2 + DI + F, \quad (1)$$

где  $C_i$  — концентрация определяемого элемента,  $I$  — интенсивность рентгеновской линии.

Программное обеспечение “Spectra Plus” [18] позволяет анализировать пробы разнообразного

**Таблица 1.** Химический состав цинк-алюминий-магниевых сплавов [2]

**Table 1.** Chemical composition of zinc-aluminum-magnesium alloys [2]

Марка сплава	Массовая доля, %						
	Основных компонентов			Примесей, не более			
	Zn	Al	Mg	Pb	Fe	Cu	Si
ZAM 1	Основа	1,8 – 2,0	1,0 – 1,3	0,005	0,005	0,002	0,005
ZAM 2	Основа	1,4 – 1,6	0,9 – 1,2	0,005	0,005	0,002	0,005
ZAM 3	Основа	1,1 – 1,3	2,9 – 3,1	0,005	0,005	0,002	0,005
ZAM 4	Основа	1,1 – 1,3	1,1 – 1,3	0,005	0,005	0,002	0,005

**Таблица 2.** Состав стандартных образцов цинковых сплавов и производственных проб, используемых для построения градуировочных графиков**Table 2.** Composition of standard reference materials and production samples of zinc alloys used for plotting calibration curves

CO	Аттестованное значение массовой доли компонента, %							
	Al	Cu	Fe	Si	Mg	Pb	Mn	Ni
<b>Комплект 41X Z3</b>								
41X ZMA0.5	0,50	—	—	—	0,52	—	—	—
41X ZMA1.0	0,99*	—	—	—	1,02*	—	—	—
41X ZMA1.5	1,50	—	—	—	1,52	—	—	—
41X ZMA2.0	1,98	—	—	—	2,02	—	—	—
41X ZMA2.5	2,47	—	—	—	2,50*	—	—	—
41X ZMA3.0	2,98	—	—	—	3,00	—	—	—
41X ZMA4.0	4,02	—	—	—	4,04	—	—	—
41X ZMA5.0	5,13	—	—	—	5,04	—	—	—
<b>Комплект M28</b>								
281	10,5	5,95	—	0,12	0,114	0,088	—	—
282	12,4	4,12	—	0,27	0,057	0,029	—	—
284	7,8	1,66	—	—	0,031	0,056	—	—
285	6,4	0,81	—	0,031	—	0,032	—	—
<b>Комплект M92</b>								
921	3,92	0,069	0,012	—	—	0,018	—	—
922	2,72	0,011	0,0046	—	0,0081	0,014	—	—
923	3,01*	0,025*	—	—	0,024	0,012*	—	—
924	4,7	0,106	0,043	—	0,084	0,014	—	—
925	3,34	0,060	0,0040	—	0,067	0,028	—	—
<b>Комплект M160</b>								
1601	7,95	2,73	0,085	0,17	0,079	0,023	—	—
1602	7,69	1,72	0,016	0,091	0,037	0,020	—	—
1603	10,38	1,39	—	0,099	0,049	0,042	—	—
1604	9,19	1,14	—	0,062	0,027	0,026	—	—
1605	10,89	0,71	0,71	0,0081	—	0,076	—	—
<b>Комплект VSZ2</b>								
VSZ 2-1	0,0112	0,0028	—	—	0,0071	—	—	0,00528
VSZ 2-2	0,00016	0,0006	0,0019	—	—	0,0012	—	—
VSZ 2-3	0,00068	0,0459	—	—	0,00019	0,213	—	—
VSZ 2-4	—	0,00078	0,0053*	—	—	0,0105	—	0,018
VSZ 2-6	0,0297	0,0057	0,0116*	—	—	0,068	0,00069	0,0302*
VSZ 2-7	0,06	0,011	0,0094	0,0043*	0,002	—	—	0,0109
VSZ 2-8	0,126	0,0318	0,0311	—	0,00065	0,281	0,0004	0,0086*
VSZ 2-9	0,414	0,00112	0,000087	0,037*	0,00039	0,0023	—	0,00096
VSZ 2-10	0,0035	—	—	0,00051	—	1,06	—	—
VSZ 2-11	—	—	—	—	—	2,07	—	—
VSZ 2-12	0,772	0,00093	0,00097	0,073	—	0,0092	—	—
VSZ 2-13	1,09	0,322	0,121	0,122	—	0,00039	0,0027*	0,273
41X Z3	0,00158	0,00345*	0,00605	—	0,00034	0,00502*	0,00524	0,00209
ZAM-MA-2	1,12	< 0,0005	< 0,001	—	1,21	0,0025	< 0,1	0,0003
ZAM-O	1,47	< 0,0005	0,0018	—	1,32	0,0027	< 0,1	0,0001

\* Массовые доли элементов, которые не участвовали в построении градуировочных графиков.

**Таблица 3.** Характеристики градуировочных графиков для определения Mg методом РФА при различных способах пробоподготовки**Table 3.** Characteristics of calibration curves for Mg determination by XRF using different methods of sample preparation

Элемент	Способ пробоподготовки	Характеристики градуировочных графиков	
		$R^2$	Диапазон линейности, % масс.
Mg	Шлифование	0,991	0,00039 – 5,04
	Фрезерование	0,999	

**Таблица 4.** Условия измерения аналитического сигнала**Table 4.** Conditions for measuring the analytical signal

Элемент	Аналитическая линия	Положение линии, град.	Точка фона 1, град.	Точка фона 2, град.	Кристалл-анализатор	Угол дифракции, $2\theta$ , град.	Напряжение, кВ	Сила тока, мА	Время измерения, с
Al	Al $K\alpha_1$	144,63	—	—	PET	0,23	30	135	60
Mg	Mg $K\alpha_1$	20,34	19,14	21,68	XS-55	0,46	30	135	60
Pb	Pb $L\beta_1$	28,27	—	—	LiF200	0,46	60	67	100
Fe	Fe $K\alpha_1$	57,55	—	—	LiF200	0,46	60	67	60
Cu	Cu $K\alpha_1$	45,04	—	—	LiF200	0,23	60	63	60
Si	Si $K\alpha_1$	109,06	—	—	PET	0,46	30	135	60
Mn	Mn $K\alpha_1$	63,01	61,88	63,96	LiF200	0,46	60	67	60
Ni	Ni $K\alpha_1$	48,70	49,82	—	LiF200	0,46	60	67	60
Zn	Zn $K\alpha_1$	41,81	—	—	LiF200	0,23	50	5	30

химического состава за счет решения уравнений множественной регрессии вида:

$$C_i = m_i I'_i \left( 1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} I_j \right), \quad (2)$$

$$I'_i = I_i + \sum_{j=1}^n k_j I_j, \quad (3)$$

где  $C_i$ ,  $I'_i$ ,  $I_i$  — концентрация, скорректированная интенсивность и измеренная интенсивность аналитической линии элемента  $i$ ;  $m_i$  — тангенс угла наклона градуировочного графика;  $I_j$  — измеренная интенсивность интерферента;  $\alpha_{ij}$ ,  $k_j$  — корректирующие коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов с помощью стандартных образцов, используемых для построения градуировочных графиков.

Таким образом, после анализа стандартных образцов (см. табл. 2) программным обеспечением спектрометра выполнены автоматический расчет корректирующих коэффициентов  $\alpha_{ij}$ ,  $k_j$  и преобразование уравнений (1) – (3) в линейную регрессию вида:

$$I_i = bC_i + a. \quad (4)$$

Установлено и скорректировано матричное влияние Zn, Cu, Sb на определение Al, Mg, Pb, Fe (табл. 5).

**Таблица 5.** Характеристика коррекций градуировочных графиков**Table 5.** Characteristics of corrections to calibration curves

Определяемый элемент	Смещение интенсивности, полученное методом регрессии, кимп/с	Наложения
Mg	-3,72	Zn
Al	+1,04	Cu
Pb	-6,73	Sb
Fe	-14,88	Cu
Cu	-21,51	—
Si	-0,51	—
Mn	-0,10	—
Ni	-3,076	Cu

Градуировочные графики для определения Mg в диапазоне содержаний 0,00019 – 5,04 %, Al (0,0002 – 12,40 %), Pb (0,0012 – 2,07 %), Si (0,0005 – 0,12 %), Cu (0,0006 – 5,95 %), Mn (0,0004 – 0,00524 %) получены с использованием стандартных образцов (комплекты VSZ2, M28, M92, M160, 41XZMA) и производственных проб, химический состав которых предварительно установлен методом АЭС ИСП. Характеристики градуировочных графиков представлены в табл. 6.

Правильность разработанной методики подтверждена оценкой результатов измерений по

**Таблица 6.** Характеристики градуировочных графиков**Table 6.** Characteristics of calibration curves

Элемент	Уравнение	$C_{\min}$ , ppm	$C_{\max}$ , ppm	Коэффициент детерминации	Линейный динамический диапазон, % масс.
Mg	$y = 15,7x - 1,4$	18,8	62,6	0,9999	0,00019 – 5,04
Al	$y = 11,1x - 1,2$	11,2	37,3	0,9964	0,0002 – 12,4
Pb	$y = 59,1x + 7,1$	4,0	13,3	0,9998	0,0012 – 2,07
Fe	$y = 471,6x + 14,6$	1,0	3,3	0,9988	0,0007 – 0,41
Cu	$y = 231,6x + 20,8$	2,0	6,7	0,9981	0,0006 – 5,95
Si	$y = 32,2x + 0,5$	2,7	9,0	0,9999	0,0005 – 0,12
Mn	$y = 258,4x + 0,1$	1,5	5,0	0,9999	0,0004 – 0,0052
Ni	$y = 728,6x + 2,9$	0,7	2,3	0,9999	0,0009 – 0,27

**Таблица 7.** Результаты рентгенофлуоресцентного анализа стандартных образцов ЦАМ ( $n = 10$ ;  $P = 0,95$ ;  $t_{\text{табл}} = 2,26$ )**Table 7.** Results of XRF analysis of ZAM certified reference materials ( $n = 10$ ;  $P = 0.95$ ;  $t_{\text{table}} = 2.26$ )

Элемент	ГСО	Аттестованное содержание, X, % масс.	Найденное содержание $X \pm \Delta$ , % масс.	$s_r$	$t_{\text{эксп}}$
Mg	41XZMA1.0	1,02	$1,06 \pm 0,08$	0,08	1,37
	41XZMA2.5	2,5	$2,55 \pm 0,11$	0,06	2,06
Al	41XZMA1.0	0,99	$1,03 \pm 0,05$	0,07	1,41
	923	3,01	$3,05 \pm 0,2$	0,08	1,40
Pb	41XZ3	0,00502	$0,0043 \pm 0,001$	0,03	2,06
	923	0,012	$0,014 \pm 0,005$	0,06	2,01
Fe	VSZ2-4	0,0053	$0,0049 \pm 0,0008$	0,03	1,74
	VSZ2-6	0,0116	$0,014 \pm 0,006$	0,05	1,80
Cu	41XZ3	0,00345	$0,0030 \pm 0,0004$	0,02	1,93
	923	0,025	$0,027 \pm 0,004$	0,02	2,01
Si	VSZ2-7	0,0043	$0,0036 \pm 0,0008$	0,03	2,10
	VSZ2-9	0,037	$0,039 \pm 0,005$	0,02	1,56
Mn	VSZ2-13	0,0027	$0,0021 \pm 0,0005$	0,03	1,62
Ni	VSZ2-8	0,0086	$0,0080 \pm 0,0008$	0,04	1,70
	VSZ2-6	0,0302	$0,028 \pm 0,004$	0,06	1,80

критерию Стьюдента с применением стандартных образцов (табл. 7).

## Заключение

Разработана методика определения Mg (0,00019 – 5,04 %), Al (0,0002 – 12,4 %), Pb (0,0012 – 2,07 %), Si (0,0005 – 0,12 %), Cu (0,0006 – 5,95 %), Mn (0,0004 – 0,00524 %), Fe (0,0009 – 0,41 %), Ni (0,0009 – 0,27 %) в цинк-алюминий-магниевого сплавах методом рентгенофлуоресцентного анализа. Методика апробирована при анализе литых цилиндрических образцов цинковых сплавов, характеризуется правильностью, высокой прецизионностью и экономичностью. Линейность градуировочных графиков подтверждена значениями коэффициентов корреляции (0,991 – 0,999). Пределы обнаружения и определения составляют 1,5 – 19 и 7 – 63 ppm соответст-

венно. Правильность разработанной методики подтверждена оценкой результатов измерений по критерию Стьюдента с применением стандартных образцов цинковых сплавов.

## Финансирование

Работа частично выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лобанов М. Л., Кардонина Н. Г., Россина А. С., Юровских Н. И. Защитные покрытия: уч. пособие. — Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2014. — 200 с.
2. ТУ 24.43.12-018-00194228-2021. Сплавы цинк-алюминий-магниевого. — Челябинск: АО «Челябинской цинковый завод», 2021. — 13 с.

3. **Лившиц А. М., Горский Е. В.** Исследование влияния третьих элементов при анализе цинковых сплавов на эмиссионном спектрометре «ПАПУАС-4» / Контроль. Диагностика. 2014. № 9. С. 39 – 43. DOI: 10.14489/td.2014.09.pp.039-043
4. **Сенина Е. А., Сергеева И. В.** Использование спектрометра тлеющего разряда «GDA-750 HP» для определения примесей в цинке / Вестн. Магнитогорского гос. технич. ун-та им. Г. И. Носова. 2007. № 3. С. 47 – 49.
5. **Пелевина Н. Г., Шелпакова И. Р.** Методы анализа цинка и цинковых электролитов (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 9. С. 3 – 11.
6. **Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н.** Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. — М.: Химия, 1982. — 68 с.
7. **Ревенко А. Г., Пашкова Г. В.** Рентгенофлуоресцентный анализ: современное состояние и перспективы развития / Журн. аналит. химии. 2023. Т. 78. № 11. С. 980 – 1001. DOI: 10.31857/S0044450223110130
8. **Доронина М. С., Карпов Ю. А., Барановская В. Б.** Комбинированные методы анализа возвратного металлосодержащего сырья (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 4. С. 5 – 12.
9. **Лосев Н. Ф., Афонин В. П., Комяк Н. И. и др.** Рентгенофлуоресцентный анализ. — Новосибирск: Наука, 1991. — 173 с.
10. **Бахтияров А. В., Савельев С. К.** Методика модифицированного способа стандарта-фона при рентгенофлуоресцентном анализе сложных многокомпонентных объектов / Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 1. С. 24 – 30. DOI: 10.31857/S004445022001003X
11. **Бахтияров А. В.** Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием рассеянного излучения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 9. С. 3 – 11.
12. **Ильин Н. П.** Количественный рентгенофлуоресцентный анализ по относительным интенсивностям спектральных линий компонентов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 9. С. 8 – 17. DOI: 10.7868/S0044450218070022
13. **Гармай А. В., Осолок К. В.** Развитие способа уравнений связи для рентгенофлуоресцентного анализа многокомпонентных объектов при наличии неопределяемых элементов / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 7. С. 487 – 497. DOI: 10.7868/S0044450218070022
14. **Межевая Л. Ю., Филиппов М. Н., Лямина О. И. и др.** Рентгенофлуоресцентный экспресс-анализ технического тантала и ниобия: от сырья до продукта / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 6. С. 5 – 12. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-6-5-12
15. **Beckhoff B., Kanngießner B., Langhoff N., et al.** Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. — Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. — 899 p.
16. **Mantler M., Kawahara N.** How accurate are modern fundamental parameter methods? / The Rigaku Journal. 2004. Vol. 21. N 2. P 17 – 25.
17. **Карпов Ю. А., Савостин А. П.** Методы пробоотбора и пробоподготовки. — М.: Лаборатория знаний, 2020. — 246 с.
18. SPECTRA<sup>plus</sup>. Программное обеспечение для рентгеновских спектрометров. Версия 2.2.3.1. — Карлсруэ: Bruker AXS GmbH, 2010.
2. TU 24.43.12-018-00194228-2021. Zinc-aluminum-magnesium alloys. — Chelyabinsk: Chelyabinsk Zinc Plant, 2021. — 13 p. [in Russian].
3. **Livshits A. M., Gorski E. V.** A study of matrix effects in zinc alloys using optical emission spectrometer PAPUAS-4 / Kontrol'. Diagnostika. 2014. N 9. P 39 – 43 [in Russian]. DOI: 10.14489/td.2014.09.pp.039-043
4. **Senina E. A., Sergeeva I. V.** The use of a glow discharge spectrometer GDA-750 HP for the determination of impurities in zinc / Vestn. Magnitogorsk. Gos. Tekhn. Univ. im. G. I. Nosova. 2007. N 3. P 47 – 49 [in Russian].
5. **Pelevina N. G., Shelpakova I. R.** Methods of zinc and zinc electrolytes analysis (review) / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2006. Vol. 72. N 9. P 3 – 11 [in Russian].
6. **Losev N. F., Smagunova A. N.** Basics of X-Ray fluorescence analysis. — Moscow: Khimiya, 1982. — 68 p. [in Russian].
7. **Revenko A. G., Pashkova G. V.** X-ray fluorescence Spectrometry: Current Status and Prospects of Development / J. Anal. Chem. 2023. Vol. 78. N 11. P. 1452 – 1468. DOI: 10.1134/S1061934823110072
8. **Doronina M. S., Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B.** Combined Methods for Analysis of Recoverable Metal-Containing Raw Materials (a review) / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2016. Vol. 82. N 4. P 5 – 12 [in Russian].
9. **Losev N. F., Afonin V. P., Komyak N. I., et al.** X-Ray fluorescence analysis. — Novosibirsk: Nauka, 1991. — 173 p. [in Russian].
10. **Bakhtiarov A. V., Savel'ev S. K.** Procedure of a Modified Standard-background Method in the X-Ray Fluorescence Analysis of Complex Multicomponent Samples / J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. N 1. P. 18 – 23. DOI: 10.1134/S1061934820010037
11. **Bakhtiarov A. V.** X-Ray fluorescent analysis using scattered radiation / Inorg. Mater. 2010. Vol. 46. N 15. P. 1618 – 1626. DOI: 10.1134/S0020168510150045
12. **Il'in N. P.** Quantitative X-ray fluorescence analysis based on the relative intensities of component spectral lines / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2007. Vol. 73. N 9. P 8 – 17 [in Russian].
13. **Garmay A. V., Oskolok K. V.** Development of the Method of Calibration Equations for the X-Ray Fluorescence Analysis of Multicomponent Samples in the Presence of Undetectable Elements / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 7. P. 631 – 640. DOI: 10.1134/S1061934818070055
14. **Mezhevaya L. Yu., Filippov M. N., Lyamina O. I., et al.** Express X-Ray fluorescent analysis of technical-grade tantalum and niobium: from raw materials to products / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2023. Vol. 89. N 6. P 5 – 12 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-6-5-12
15. **Beckhoff B., Kanngießner B., Langhoff N., et al.** Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. — Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. — 899 p.
16. **Mantler M., Kawahara N.** How accurate are modern fundamental parameter methods? / The Rigaku Journal. 2004. Vol. 21. N 2. P 17 – 25.
17. **Karpov Yu. A., Savostin A. P.** Sampling and sample preparation methods. — Moscow: Laboratoriya Znaniyi, 2020. — 246 p. [in Russian].
18. SPECTRA<sup>plus</sup>. Software Package for X-ray Spectrometers. Version 2.2.3.1. — Karlsruhe: Bruker AXS GmbH, 2010 [in Russian].

## REFERENCES