

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-2-19-28>

## ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ СПОСОБА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ОБРАЗЦОВ ПОЧВЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА ARL QUANT'X С ПРОГРАММНЫМ ПАКЕТОМ UNIQUANT

© Евгений Иванович Денисов<sup>1\*</sup>, Владимир Сергеевич Семенищев<sup>1</sup>, Максим Валерьевич Войтенко<sup>2</sup>, Дмитрий Валерьевич Рянский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19; \*e-mail: eidenisov@urfu.ru

<sup>2</sup> Группа компаний «Термо Техно», Москва, Ленинградский проспект, д. 80, корп. 16, офис 400.

*Статья поступила 16 августа 2023 г. Поступила после доработки 5 декабря 2023 г. Принята к публикации 22 декабря 2023 г.*

Для аналитического контроля почвы и геологических проб в отсутствие стандартных образцов состава широко используют метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) со способом фундаментальных параметров (СФП), позволяющий с минимальными материальными затратами одновременно определять широкий круг элементов из одной пробы. Представлены результаты экспериментальной оценки точности СФП для анализа проб почвы, приготовленных различными способами (сплавленные, прессованные, насыпные), с использованием энергодисперсионного спектрометра Quant'X и программного пакета UniQuant. Образцы сравнения (ОС) готовили методом сплавления из химически чистых реактивов с учетом среднего содержания определяемых компонентов в почвах. Для каждого компонента строили зависимость вида  $y = (A_1 \pm \Delta A_1)x$ , где  $y$  — введенное содержание, а  $x$  — найденное. В случае сплавленных проб почвы среднее значение  $A_1$  для большинства основных компонентов составляет 1,01 при случайной погрешности 0,01 – 0,06. Спектрометр Quant'X с программой UniQuant позволяет определять легкие элементы в сплавленных пробах с погрешностью до 0,06. Для большинства примесных элементов установлено значимое занижение результатов определения в среднем в 1,18 раза, что для точного определения элементов требует корректировки полученных результатов, и погрешность анализа будет определяться величинами от 0,01 до 0,1. В большинстве случаев по мере усложнения пробоподготовки отклонение результата определения компонента от целевого значения и его погрешность уменьшаются. После корректировки самой высокой погрешностью будут характеризоваться результаты анализа насыпных проб почвы (для основных элементов 0,1 – 0,2, для примесных — 0,05 – 0,10). Приведены пределы обнаружения некоторых элементов в сплавленных пробах почвы. Для содержаний компонентов в почве более 0,1 % наилучший вариант — анализ сплавленных проб. Для определения элементов на уровне содержаний порядка 50 ppm целесообразно анализировать прессованные пробы с учетом повышенной погрешности.

**Ключевые слова:** способ фундаментальных параметров; программа UniQuant; энергодисперсионный спектрометр ARL Quant'X; случайные погрешности; пробы почвы сплавленные, прессованные, насыпные; образцы сравнения; таблица коэффициентов Каррас.

## ASSESSMENT OF THE ACCURACY OF THE METHOD OF FUNDAMENTAL PARAMETERS FOR XRF ANALYSIS OF SOIL SAMPLES USING AN ARL QUANT'X ENERGY DISPERSIVE SPECTROMETER WITH THE UNIQUANT SOFTWARE

© Evgenii I. Denisov,<sup>1\*</sup> Vladimir S. Semishchev,<sup>1</sup> Maxim V. Voitenko,<sup>2</sup> Dmitry V. Ryansky<sup>2</sup>

<sup>1</sup> The first President of Russia B. N. Yeltsin Ural Federal University, 19, Mira ul., Yekaterinburg, 620002, Russia; \*e-mail: eidenisov@urfu.ru

<sup>2</sup> Group of companies “Thermo Techno”, 80, bld. 16, office 400, Leningradsky prosp., Moscow, Russia.

*Received August 16, 2023. Revised December 5, 2023. Accepted December 22, 2023.*

X-ray fluorescent (XRF) analysis is one of the most widely used methods for analytical control of soil and rock samples, which allows determining a wide range of elements using a single sample with minimum

costs. This work is aimed to expand the XRF capabilities in terms of obtaining calibration dependences for various types of samples. The work presents the results of the experimental assessment of the accuracy of the method of fundamental parameters for analysis of soil samples on a Quant'X energy dispersive spectrometer with the UniQuant software using artificial samples. The suggested methodical approach has shown the potentiality of using a Quant'X energy dispersive spectrometer with the UniQuant software for analysis of soil samples prepared by different methods (fused, pressed and bulk). The systematic deviation from the target value and a random error were estimated. For fused soil samples, deviations from the target value for most of the major components were (1.01) with a random error of 0.01 – 0.06. A Quant'X spectrometer with the UniQuant software allows determining light elements in fused samples with an error of up to 0.06. For the majority of impurity elements, a significant deviation was found, more than one (an underestimation of the determination results by an average of 1.18 times). This requires correction of the results obtained and the analysis error will be determined by values ranging from 0.01 to 0.1. In most cases, the deviation from the target value and the error of the element determination decreased as the sample preparation became more complex. After adjustment, bulk soil samples showed the highest error of the analysis results (from 0.1 to 0.2 for the major elements and 0.05 – 0.10 for impurity elements). The detection limits of some elements in fused soil samples were estimated. When the component content in the soil is more than 0.1%, the best option is to analyze fused samples. To determine concentration levels of about 50 ppm, it is proposed to measure pressed samples and take into account the increased error.

**Keywords:** method of fundamental parameters; UniQuant program; EDXRF ARL Quant'X spectrometer; random errors; fused, pressed, and bulk soil samples; comparison samples, Kappas coefficients.

## Введение

В аналитическом контроле почвы и геологических проб широкое распространение получили традиционные химические и физико-химические методы анализа, которые в большинстве случаев трудоемки и затратны. Одним из самых доступных методов является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), позволяющий одновременно с минимальным количеством химических операций определять основные и примесные элементы из одной пробы разной природы [1 – 6].

Одним из существенных ограничений РФА является трудность построения градуировочных зависимостей для определения широкого круга примесных элементов в почвах различных типов [7]. Для учета матричного эффекта при определении примесей в пробах почв с различным содержанием основных компонентов необходимы стандартные образцы (СО) соответствующего состава. На практике необходимые наборы СО почвы доступны далеко не всегда.

Почва представляет собой сложную смесь неорганических и органических составляющих. Неорганическая часть состоит из частиц минералов, образовавшихся в результате эрозии горных пород. В табл. 1 приведено среднее содержание элементов в неорганической части почвы.

Программа UniQuant для РФА, разработанная в 1989 г. с использованием способа фундаментальных параметров, позволяет без построения градуировочной зависимости получить качественные и количественные характеристики исследуемых проб. Фактически градуировку спектрометра проводят один раз на заводе с использованием специальных образцов и определяют собственную чувствительность (эффективность регистрации) спектрометра, не зависящую от типа образца, которую с учетом наложения

всех спектральных линий заносят в таблицу коэффициентов Каррас. Аналитическая программа UniQuant основана на измерении интенсивности выбранных характеристических линий элементов при определенных условиях за фиксированные периоды времени в дискретных спектральных положениях (так же, как и в традиционном количественном анализе). В программе используется около 100 спектральных линий, которые довольно равномерно распределены по всему спектру. Результат зависит от высокой воспроизводимости спектрального позиционирования современных спектрометров, что делает энергодисперсионный спектрометр Quant'X подходящим для решения этих задач.

Все большее количество исследователей для решения различных аналитических задач предпочитает способ фундаментальных параметров (СФП) стандартному анализу с использованием СО [5, 6, 9 – 15]. В работе [6] наиболее полно изложены основы и особенности применения СФП в РФА, приведены методики рентгенофлуоресцентного анализа силикатных образцов с использованием СФП и основные метрологические характеристики этих методик.

Примеры точности получаемых результатов приведены в исследовании [14]. Авторы анализировали аэрозоли сварочного процесса на элементы от титана до олова. При построении обычной градуировочной зависимости средние результаты определения элементов составляли от 92 до 103 % от целевого значения при относительном стандартном отклонении 3 – 7 %. При обработке результатов РФА программой UniQuant средние результаты определения элементов составляли от 97 до 112 % от целевого значения при относительном стандартном отклонении 3 – 10 %. В работе [15] методом РФА с при-

менением программы UniQuant проанализированы образцы сплава цинка, результаты определения меди и железа в основном согласуются с результатами, полученными методом ИСП-АЭС, а относительное стандартное отклонение составило 0,29 и 1,9 % соответственно. Метод РФА с применением программы UniQuant демонстрирует удовлетворительные результаты при анализе проб различного состава, что свидетельствует о его универсальности.

Цель работы заключается в оценке точности определения и расчета концентраций оксидов основных и примесных элементов, содержащихся в образцах почвы, способом фундаментальных параметров для различных вариантов пробоподготовки.

### Экспериментальная часть

В работе использовали энергодисперсионный рентгеновский спектрометр ARL QUANT'X (ThermoFisher Scientific, США) с программой UniQuant.

В аналитической практике используют различные способы подготовки проб для РФА в зависимости от требований к точности анализа. В данной работе анализировали: 1) пробы в виде насыпного порошка, измельченные в шаровой мельнице; 2) предварительно измельченные пробы, спрессованные в виде таблеток на подложке из борной кислоты; 3) предварительно измельченные пробы, сплавленные с флюсом в диски. В ряду указанных вариантов пробоподготовки степень гомогенизации образцов последовательно увеличивается. В работе планировали оценить влияние способа подготовки проб почвы на отклонение результатов анализа от целевого значения и их погрешность.

Образцы почвы были отобраны в различных районах г. Екатеринбурга и его окрестностях и подготовлены для анализа тремя различными способами.

На первом этапе пробы были высушены и прокалены в муфельной печи при 450 °С в течение 3–4 ч для более полного перевода определяемых компонентов в оксиды. Затем прокаленные пробы почвы измельчали и гомогенизировали в планетарной мельнице Pulverisette 6 в размольном стакане с мелющими шарами из стали. Для анализа насыпных проб почвы использовали кюветы с пленкой марки Chemplex толщиной 4,0 мкм.

Измельченные пробы почвы прессовали в таблетки диаметром 40 мм с помощью гидравлического пресса Herzog с усилием 20 т. Для получения механически прочных таблеток пробы почвы прессовали в оправу связующего вещества — борной кислоты.

Альтернативой прессованию проб является сплавление — нагревание смеси пробы с флюсом при температуре порядка 1000 °С, при этом происходит расплавление флюса и растворение в нем пробы. Состав и условия охлаждения должны быть такими, чтобы после него конечный продукт представлял собой единую стекловидную фазу, которая наиболее удобна для анализа методом РФА. При сплавлении обычно используют смесь метабората (LiM) и тетрабората (LiT) лития. Соотношение компонентов смеси определяется кислотностью образца: мы использовали плав состава 50 % LiT + 50 % LiM при соотношении проба:флюс от 1:9 до 2:8 в зависимости от содержания оксида кремния (чем больше кремния, тем больше доля флюса) и вида пробы (почва или смесь оксидов для получения образцов сравнения). Оптимальное соотношение флюс/образец обеспечивает полное растворение образца и насыщение флюса, а также отсутствие в готовой пробе трещин, пор и мест кристаллизации. В ходе экспериментов было отмечено, что при массовом соотношении образец:флюс = 2,5:7,5 таблетки трескались при остывании и содержали видимые центры кристаллизации. Во всех случаях в качестве несмачивающего агента использовали йодид калия из расчета 0,1 г KI на 10 г пробы. В дальнейшем при расчете содержания калия в определяемых пробах обязательно учитывали количество добавленного осушителя. Образцы сплавляли в автоматической электроплавильной печи Katanax по стандартной программе Oxide с максимальной температурой расплава до 1050 °С. Сплавление проводили в гарнитуре (тигель, изложница, рефлектор) из сплава (95 % Pt – 5 % Au), получали таблетки диаметром 40 мм и высотой 6 мм.

Хотя последний способ подготовки проб к анализу является самым затратным, длительным и сложным, он имеет ряд преимуществ перед остальными: во-первых, исключаются влияние размера зерен и эффекты, связанные с переменным минералогическим составом; во-вторых, при удачно выбранном массовом соотношении проба:флюс можно ослабить влияние поглощения (эффект матрицы) [16, 17]. Основным недостатком данного способа является уменьшение чувствительности анализа проб в связи с их разбавлением флюсом. Для определения основных элементов почвы (Si, Al, Fe и др.) этот эффект не имеет принципиального значения, но может оказаться критичным для определения микрокомпонентов, в частности, тяжелых и цветных металлов (см. табл. 1). Ожидается, что сплавленные пробы должны обеспечить самый точный результат в программе UniQuant, так как ее заводская градуировка в большей степени соответствует пробам с малым эффективным атомным номером.

Поэтому данный способ был выбран в качестве реперного, и относительно него рассматривали отличия результатов анализа проб, подготовленных другими способами.

Для получения корректных результатов необходимо было ввести дополнительные параметры пробы в программу UniQuant. При проведении расчетов концентраций компонентов для всех проб использовали одни и те же параметры в разделе General Data: общее химическое состояние пробы в виде оксидов; матрица, используемая при расчете фона для прессованных и насыпных проб —  $\text{SiO}_2$ , для сплавленных проб — «тефлон»; программный вариант обсчета — «все известно — %KnownConc» и «%Rest = 0», для сплавленных проб указывали отношение массы флюса к массе пробы (Diluent/Sample). Расчет концентрации  $C$  (%) всегда проводили с нормированием до 100 %.

Возникает вопрос: насколько полученные программой UniQuant результаты соответствуют реальному содержанию определяемых элементов в почве и каким образом различные способы пробоподготовки влияют на результат анализа?

В простейшем случае при наличии соответствующих стандартных образцов почвы можно скорректировать таблицу коэффициентов Каррас и поправок к ним для данного типа почвы и способа пробоподготовки. В отсутствие стандартных образцов состава образцы сравнения (ОС) для выбранных элементов готовили методом сплавления, что позволило нивелировать матричные эффекты, а также различия степени гомогенизации и геологические особенности проб. Образцы сравнения готовили из химически чистых реактивов, в большинстве случаев — в виде термически устойчивых соединений стехиометрического состава, исходя из среднего содержания определяемых компонентов в почвах. Реактивы подбирали так, чтобы после прокаливании они находились в виде соединений, характерных для прокаленной почвы. Для приготовления ОС было также важно, чтобы соединения не меняли агрегатного состояния при температуре 1000–1100 °С. Основные компоненты вносили в виде реактивов, по возможности — в весовой форме ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{KNO}_3$ ). Примесные элементы были выбраны исходя из их естественного содержания в почвах, по возмож-

ности — с максимальным охватом всех значений порядковых номеров ( $Z$ ) элементов Периодической таблицы. В большинстве случаев диапазон содержаний примесных компонентов в ОС составлял от 50 ppm, усредненный предел обнаружения спектрометра Quant'X — до ~1 %. Примесные компоненты вносили в виде аликвот водного или азотнокислого раствора с известной концентрацией. Элементы Cr и Cd вносили в виде растворов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  с известной концентрацией. Для приготовления ОС были выбраны реактивы: Zn металлический, CuO,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , CoO,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , NiO,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{ThO}_2$ , CsBr,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . При приготовлении растворов все реактивы были высушены при 110 °С до постоянной массы, ряд растворов проанализировали на содержание компонента гравиметрическим методом в виде оксидов, прокаленных при температуре 800 °С (Zn, Cu, Ce, U, Th, Ni). Образцы сравнения гомогенизировали перетиранием в яшмовой ступке и прокаливали при 450 °С в течение 3–4 ч аналогично пробам почвы.

## Обсуждение результатов

Пробы, приготовленные тремя способами, анализировали с использованием программы UniQuant (табл. 2). Остаток в табл. 2 — сумма содержаний компонентов, определенных СФП, но не представленных в данной таблице. При анализе сплавленных проб значительную часть примесных элементов, представляющих для нас интерес, не удалось определить по причине низкого содержания или отсутствия в пробе.

Процесс анализа проб СФП включал получение спектров проб с использованием спектрометра Quant'X и программного обеспечения WinTrace и последующую математическую обработку спектров расчетным модулем — программным обеспечением UniQuant. Все пробы анализировали при одинаковых условиях методом AnySampleVac в вакууме при сканировании спектров от 1 до 40 кэВ. В зависимости от напряжения, подаваемого на рентгеновскую трубку (от 4 до 50 кВ), все спектры делятся на 8 групп. При определении элементов с порядковым номером до 50 возбуждали их К-линии, при определении

**Таблица 1.** Среднее содержание элементов в твердой фазе почвы (по А. П. Виноградову) [8]

**Table 1.** The average chemical (element) composition of the solid phase of soils (according to A. P. Vinogradov) [8]

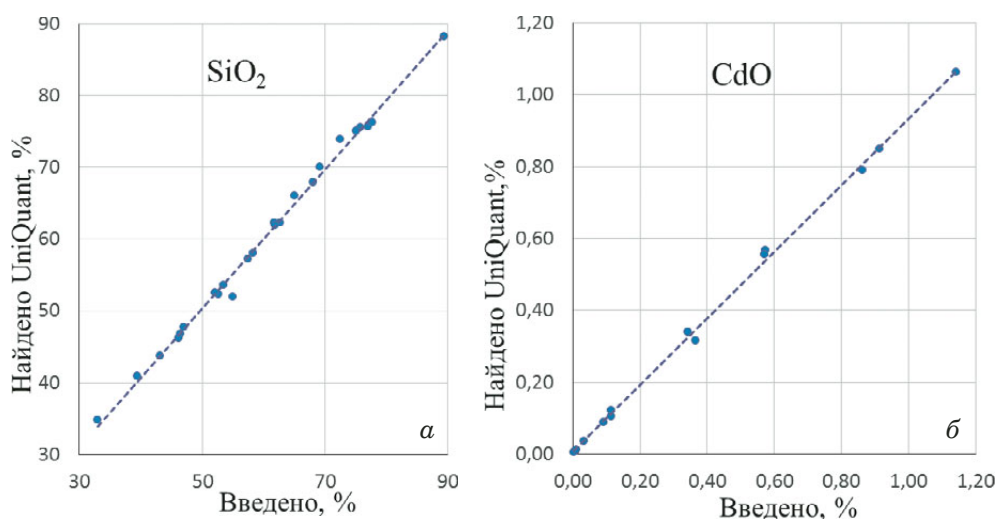
Элемент	O	Si	Al	Fe	C	Ca	K	Na	Mg	Ti	N	P	S	Mn
Массовая доля, %	49	33	7,1	3,7	2	1,3	1,3	0,6	0,6	0,46	0,1	0,08	0,08	0,08
Элемент	Ba	Sr	Zr	F	Cr	Cl	V	Zn	Ce	Ni	Li	Cu	B	Pb
Массовая доля, %	0,05	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,005	0,005	0,004	0,003	0,002	0,001	0,001

**Таблица 2.** Результаты рентгенофлуоресцентного определения основных элементов и значимых микрокомпонентов в пробах почвы, приготовленных разными способами

**Table 2.** The results of XRF determination of major components and significant microcomponents in soil samples obtained by various methods of sample preparation

Элемент, пробоподготовка	Содержание в пробах, %													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO <sub>2</sub> насып.	61,6	62,1	60,2	58,4	60,6	63,7	68,0	61,3	56,5	56,9	69,4	51,7	53,7	34,2
SiO <sub>2</sub> пресс.	61,6	61,6	60,6	60,4	62,2	63,9	69,2	61,2	57,6	57,5	70,0	52,9	54,8	36,3
SiO <sub>2</sub> сплав.	63,7	64,5	63,7	60,7	69,9	67,6	70,1	67,9	64,6	62,4	72,2	57,8	59,8	45,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> насып.	16,3	17,7	20,6	22,7	15,7	19,9	9,98	16,8	17,0	18,5	14,0	16,0	14,0	10,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> пресс.	17,1	18,4	20,8	22,3	15,5	20,0	8,83	17,2	15,8	18,6	13,6	14,4	14,0	9,95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> сплав.	16,6	18,6	21,6	23,3	16,2	20,7	9,10	13,2	14,9	18,2	15,0	13,9	14,2	13,3
MgO насып.	5,38	2,43	1,38	2,90	2,08	1,80	11,84	2,36	8,84	4,46	0,90	9,20	8,16	6,81
MgO пресс.	6,61	3,22	2,48	3,07	2,82	2,16	12,30	3,42	8,84	5,94	1,26	9,67	9,59	7,06
MgO сплав.	4,40	1,51	0,60	0,88	0,55	м.п.	7,97	1,99	5,90	3,25	0,52	6,50	5,93	4,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> насып.	8,14	7,67	8,56	8,27	5,47	4,37	5,98	7,21	6,89	9,52	5,59	10,7	11,1	15,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> пресс.	6,91	6,83	7,27	7,49	4,71	3,88	5,60	6,34	6,34	8,60	5,37	10,6	9,8	14,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> сплав.	6,39	6,24	6,88	7,05	3,65	2,75	5,94	6,41	5,71	7,91	5,34	10,46	9,4	12,0
CaO насып.	4,98	5,71	4,13	3,97	11,6	3,99	1,90	5,89	7,55	5,97	5,34	8,37	9,05	22,9
CaO пресс.	4,40	5,44	3,88	3,82	10,4	3,92	1,85	5,55	7,40	5,71	5,36	8,73	8,81	23,1
CaO сплав.	3,50	4,60	3,36	4,18	5,64	2,94	1,75	4,94	4,72	4,57	4,37	7,75	7,77	17,6
K <sub>2</sub> O насып.	2,07	1,94	2,26	1,69	2,14	2,81	0,92	2,67	1,88	2,04	1,37	1,05	1,06	3,30
K <sub>2</sub> O пресс.	1,77	1,83	2,10	1,63	1,97	2,60	0,92	2,50	1,74	1,96	1,38	1,05	1,05	3,28
K <sub>2</sub> O сплав.	2,30	1,70	1,98	1,97	1,77	1,75	1,28	2,45	1,35	1,73	0,97	0,90	0,94	2,88
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> насып.	0,091	0,058	0,026	0,022	0,058	0,010	0,48	0,055	0,10	0,067	0,076	0,12	0,11	3,55
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> пресс.	0,083	0,060	0,027	0,012	0,053	0,011	0,45	0,053	0,11	0,066	0,078	0,12	0,11	3,41
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> сплав.	0,070	0,056	м.п.	0,013	0,12	0,0046	0,51	0,046	0,12	0,062	0,081	0,12	0,083	2,65
NiO насып.	0,042	0,014	0,0056	м.п.	м.п.	м.п.	0,066	0,015	0,047	0,039	0,0047	0,04	0,043	0,042
NiO пресс.	0,034	0,013	0,0055	м.п.	0,0068	м.п.	0,059	0,013	0,043	0,032	0,0045	0,04	0,039	0,040
NiO сплав.	0,031	0,013	0,0022	м.п.	0,0066	0,0020	0,066	0,015	0,043	0,033	0,0052	0,04	0,044	0,034
ZnO насып.	0,019	0,017	0,023	0,012	0,026	0,0075	0,012	0,019	0,019	0,027	0,13	0,17	0,100	0,034
ZnO пресс.	0,014	0,014	0,019	0,010	0,019	0,0075	0,011	0,016	0,017	0,023	0,13	0,17	0,077	0,032
ZnO сплав.	0,014	0,013	0,019	0,0087	0,0175	0,0074	0,012	0,016	0,016	0,023	0,12	0,16	0,070	0,030
CuO насып.	0,0076	0,0069	0,014	0,014	м.п.	м.п.	м.п.	0,0059	0,0095	0,014	0,11	0,18	0,075	0,047
CuO пресс.	0,0062	0,0051	0,012	0,012	м.п.	м.п.	м.п.	0,0053	0,0074	0,010	0,10	0,17	0,062	0,044
CuO сплав.	м.п. *	0,0068	0,010	0,012	м.п.	0,0017	0,0015	0,0084	0,0082	0,014	0,10	0,18	0,053	0,05
Остаток насып.	1,18	2,09	2,50	1,83	2,12	3,12	0,70	3,49	0,99	2,30	2,91	2,33	2,55	2,73
Остаток пресс.	1,22	2,38	2,65	1,02	2,17	3,39	0,64	3,61	1,98	1,44	2,53	1,93	1,57	2,10
Остаток сплав.	2,80	2,51	1,68	1,74	2,02	4,53	3,12	2,88	2,47	1,65	1,00	2,15	1,63	1,70

\* м.п. — меньше предела обнаружения



**Рис. 1.** Зависимости концентраций  $\text{SiO}_2$  (а) и  $\text{CdO}$  (б), определенных программой UniQuant, от введенных в ОС

**Fig. 1.** The dependences of  $\text{SiO}_2$  (a) and  $\text{CdO}$  (b) concentrations determined by the UniQuant program on the values in reference samples

остальных (тяжелых) элементов — L-линии. Каждый образец анализировали один раз.

Содержание компонентов в ОС определяли аналогично пробам почвы. По результатам измерений для каждого элемента построили уравнения регрессии методом «введено – найдено» (рис. 1). На практике для коррекции определяемой концентрации компонентов в реальных пробах удобнее пользоваться уравнением:

$$y = (A_1 \pm \Delta A_1)x + (B_1 \pm \Delta B_1),$$

где  $y$  — концентрация компонента, введенного в пробу;  $x$  — концентрация компонента, определенного программой UniQuant;  $(A_1 \pm \Delta A_1)$  — угловой коэффициент с погрешностью;  $(B_1 \pm \Delta B_1)$  — смещение прямой от начала координат с погрешностью. Погрешность коэффициентов регрессии находили с использованием распределения Стьюдента при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

По результатам анализа ОС получили уравнения регрессии с погрешностью (табл. 3), для которых нашли наименьшие определяемые концентрации  $C_{\min}$ , которые можно считать пределами обнаружения примесных компонентов в сплавленных пробах при использовании спектрометра ARL Quant'X.

Коэффициент  $A_1$  для большинства основных компонентов в среднем составил 1,01 при случайной погрешности  $\Delta A_1$  в пределах 0,01 – 0,04 (за исключением 0,06 для калия), что можно считать очень хорошим результатом. Для большинства примесных элементов наблюдали значимые отклонения, а средний угловой коэффициент  $A_1$  составил 1,18, таким образом, результат расчета концентраций микрокомпонентов в программе

UniQuant был занижен относительно введенного содержания. Большинство значений  $\Delta A_1$  меньше 0,03 (от 0,01 до 0,1) при относительно небольшом количестве экспериментальных точек. Таким образом, имеет место значимое отклонение  $A_1$  от единицы, которое можно интерпретировать как систематическую погрешность анализа, что может потребовать корректировки результата.

Для всех элементов, кроме  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , значение  $(B_1 \pm \Delta B_1)$  в пределах погрешности было равно нулю. Для  $\text{SiO}_2$  значимое отклонение  $(B_1 \pm \Delta B_1)$ , скорее всего, было связано с матричным эффектом в широком диапазоне значений концентрации (40 – 90 %). Для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  значимое отклонение  $(B_1 \pm \Delta B_1)$  от нуля можно связать со спектральным наложением пиков кремния, являющегося макрокомпонентом в изучаемой системе.

В табл. 3 приведены значения минимально определяемых концентраций для сплавленных проб (среднее разбавление — 5 раз), которые довольно велики и превышают 70 – 100 ppm, что делает непригодным спектрометр ARL QUANT'X с программой UniQuant для определения фоновых содержаний примесных элементов в почве (см. табл. 1, 2).

В результатах анализа СФП наблюдались аномалии. Так, почти во всех пробах сплавленных ОС обнаружен La (среднее содержание —  $0,03 \pm 0,03$  %) без видимого пика в аппаратурном спектре. Большие концентрации Fe практически всегда приводили к появлению в результатах Co, отношение  $\text{Fe}/\text{Co} \approx 100$ ; аналогичным образом наблюдали появление Al при отношении  $\text{Si}/\text{Al} \approx 100$ .

Систематическое отклонение результата анализа от целевого значения определяется величи-

ной  $A_1$  и зависит от множества параметров, но самым значимым является вклад коэффициента чувствительности Каррас. В алгоритме расчета программы UniQuant содержание каждого компонента определяет коэффициент чувствительности Каррас, и при выбранных режиме измерения и группе линий зависимость этого коэффициента от  $Z$  является монотонной функцией. На рис. 2 приведена зависимость  $A_1$  от  $Z$ : с увеличением порядкового номера элемента коэффициенты  $A_1$  для К-линий систематически увеличивались; для L-линий наблюдалось отклонение от единицы в большую сторону (кроме PbO). Наибольшее отклонение от единицы имело место для  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ThO}_2$ , определяемых по L-линиям, из-за значительного спектрального влияния мешающих элементов.

Для легких элементов ( $Z < 25$ ) при их определении с использованием спектрометра QUANT'X в программе UniQuant систематическое отклонение  $A_1$  имело близкое к единице значение при удовлетворительной погрешности. Для элементов с  $Z > 25$  систематической погрешности выявлено не было, а коэффициент  $A_1$  значительно отличался от единицы (см. рис. 2). Сплавленные пробы при определении основных элементов наиболее близко соответствовали градуировке спектрометра в программе UniQuant,

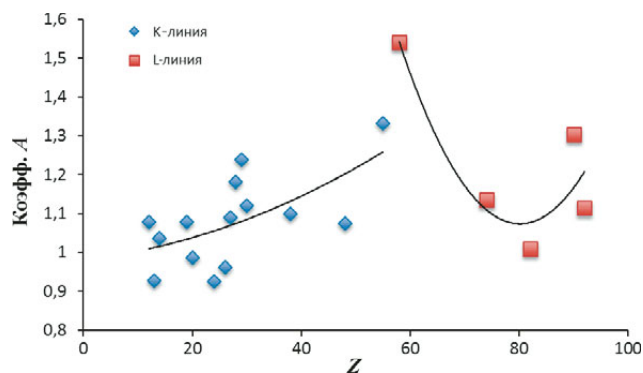


Рис. 2. Зависимость коэффициента  $A_1$  от  $Z$  при возбуждении К- и L-линий для сплавленных ОС

Fig. 2.  $A_1$  vs.  $Z$  correlations for K and L lines for fused reference samples

проведенной на заводе-изготовителе, и хорошо совпадали с концентрациями, введенными в ОС в виде реактивов.

Для других способов пробоподготовки ситуация может измениться из-за проблем гомогенизации, матричных эффектов, геологических особенностей и т.д., поэтому целесообразно было определить коэффициент  $A_2$  и его случайную погрешность при анализе насыпных и прессованных проб и сравнить эти значения с соответствующими результатами для сплавленных проб

Таблица 3. Уравнения регрессии для сплавленных ОС

Table 3. Regression equations for fused reference samples

Компонент	$y = (A_1 \pm \Delta A_1)x + (B_1 \pm \Delta B_1)$	$C_{\min}, \%$	Число точек
$\text{SiO}_2$	$y = (1,04 \pm 0,02)x - (2,4 \pm 1,4)$	—	65
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$y = (0,96 \pm 0,03)x + (0,3 \pm 0,3)$	—	70
$\text{CaO}$	$y = (0,99 \pm 0,03)x + (0,3 \pm 0,4)$	—	60
$\text{MgO}$	$y = (1,08 \pm 0,02)x + (0,4 \pm 0,2)$	—	55
$\text{K}_2\text{O}$	$y = (1,07 \pm 0,06)x - (0,1 \pm 0,2)$	—	55
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$y = (0,93 \pm 0,04)x - (2,3 \pm 1,0)$	—	15
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$y = (0,93 \pm 0,02)x - (0,01 \pm 0,01)$	0,01	20
$\text{NiO}$	$y = (1,18 \pm 0,03)x - (0,01 \pm 0,02)$	0,01	24
$\text{CdO}$	$y = (1,07 \pm 0,03)x - (0,01 \pm 0,01)$	0,007	35
$\text{U}_3\text{O}_8$	$y = (1,11 \pm 0,04)x + (0,01 \pm 0,02)$	0,03	15
$\text{ThO}_2$	$y = (1,30 \pm 0,06)x - (0,01 \pm 0,02)$	0,01	15
$\text{Cs}_2\text{O}$	$y = (1,33 \pm 0,06)x - (0,03 \pm 0,03)$	н.о.*	10
$\text{PbO}$	$y = (1,00 \pm 0,04)x - (0,01 \pm 0,01)$	0,03	20
$\text{SrO}$	$y = (1,10 \pm 0,05)x - (0,01 \pm 0,02)$	н.о.	15
$\text{WO}_3$	$y = (1,13 \pm 0,01)x - (0,02 \pm 0,01)$	н.о.	15
$\text{CuO}$	$y = (1,24 \pm 0,01)x + (0,01 \pm 0,01)$	0,01	20
$\text{ZnO}$	$y = (1,12 \pm 0,01)x + (0,01 \pm 0,01)$	0,03	15
$\text{CeO}_2$	$y = (1,54 \pm 0,05)x - (0,01 \pm 0,01)$	0,03	15
$\text{CoO}$	$y = (1,10 \pm 0,05)x - (0,01 \pm 0,02)$	0,01	25

\* н.о. — не определяли.

( $A_1$  и  $\Delta A_1$ ). Для оценки неопределенности при анализе проб почвы, приготовленных различными способами, построены регрессионные зависимости  $y$  (результат, полученный для сплавленных проб) от  $x$  (концентрации, определенные программой UniQuant для этих же прессованных или насыпных проб) (табл. 4).

Для проб почвы, аналогично ОС, для всех элементов, кроме кремния, коэффициент ( $B_2 \pm \Delta B_2$ ) был равен нулю, что позволяет сравнивать коэффициенты  $A_2$  с  $A_1$ . Для кремния в этой ситуации при определении  $A_2$  необходимо обязательно учитывать ( $B_2 \pm \Delta B_2$ ).

Среднее значение коэффициента  $A_2$  для основных компонентов оказалось в пределах погрешности меньше единицы: 0,81 — для насыпных проб и 0,83 — для прессованных. В случае примесных компонентов значения коэффициентов были несколько выше, но также отличались от единицы в пределах погрешности: 0,87 — для насыпных проб и 0,92 — для прессованных. Таким образом, для этих способов пробоподготовки результат расчета концентрации в программе UniQuant будет завышен относительно результата для сплавленных проб почвы. Произ-

ведение  $A_1A_2$  будет показывать результирующее отклонение от целевого значения для насыпных и прессованных проб. Для основных компонентов имеем две группы значений  $\Delta A_2$ : для CaO, MgO —  $\sim 0,06$ , для остальных —  $\sim 0,2$ . Для примесных компонентов имели место большее отличие  $A_2$  от единицы и погрешность  $\Delta A_2$ , сравнимая или чуть меньше, чем в случае основных компонентов. При этом происходила компенсация отклонений, и  $A_1A_2$  имело значения как больше, так и меньше единицы, чего не наблюдалось для сплавленных проб. В случае примесных компонентов  $\Delta A_2$  составила менее 0,05 для хрома, кадмия, меди, цинка и порядка 0,1 — для остальных элементов, что для СФП следует признать удовлетворительным. В большинстве случаев для прессованных проб значения  $A_1A_2$  были ближе к единице, а погрешность  $\Delta A_2$  — меньше, чем для насыпных, таким образом, усложнение пробоподготовки обеспечивает улучшение точности результатов анализа.

## Заключение

Предложен методический подход к оценке точности рентгенофлуоресцентного анализа

**Таблица 4.** Уравнения регрессии для определения отношения содержаний компонентов в сплавленных и насыпных (прессованных) пробах

**Table 4.** Equations for regression dependences for determining the ratio of the component content in fused and bulk (or pressed) samples

Компонент	Насыпные/Прессованные $y = (A_2 \pm \Delta A_2)x + (B_2 \pm \Delta B_2)$	Число точек	$A_1A_2$
SiO <sub>2</sub>	$y = (0,75 \pm 0,20)x + (20 \pm 15)$	13	0,77
	$y = (0,77 \pm 0,20)x + (18 \pm 15)$	13	0,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = (0,84 \pm 0,20)x + (0,2 \pm 1,0)$	11	0,80
	$y = (0,94 \pm 0,12)x + (0,2 \pm 1,0)$	11	0,90
CaO	$y = (0,77 \pm 0,06)x + (0,4 \pm 0,5)$	12	0,75
	$y = (0,75 \pm 0,05)x + (0,5 \pm 0,5)$	12	0,74
MgO	$y = (0,67 \pm 0,07)x - (0,2 \pm 0,5)$	10	0,72
	$y = (0,70 \pm 0,06)x - (0,5 \pm 0,5)$	10	0,75
K <sub>2</sub> O	$y = (0,78 \pm 0,20)x + (0,3 \pm 0,5)$	12	0,84
	$y = (0,80 \pm 0,20)x + (0,3 \pm 0,5)$	12	0,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = (1,10 \pm 0,20)x - (2,0 \pm 3,0)$	12	1,02
	$y = (1,03 \pm 0,12)x - (0,2 \pm 1,0)$	12	0,96
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = (0,76 \pm 0,01)x + (0,01 \pm 0,01)$	10	0,69
	$y = (0,79 \pm 0,01)x + (0,01 \pm 0,01)$	10	0,72
NiO	$y = (0,96 \pm 0,08)x + (0,01 \pm 0,01)$	8	1,14
	$y = (1,06 \pm 0,15)x - (0,01 \pm 0,01)$	7	1,26
CuO	$y = (1,00 \pm 0,04)x - (0,01 \pm 0,01)$	9	1,24
	$y = (1,04 \pm 0,05)x + (0,01 \pm 0,01)$	9	1,29
SrO	$y = (0,65 \pm 0,10)x + (0,01 \pm 0,01)$	12	0,71
	$y = (0,67 \pm 0,10)x + (0,01 \pm 0,01)$	12	0,74
ZnO	$y = (0,87 \pm 0,05)x - (0,01 \pm 0,01)$	15	0,97
	$y = (0,92 \pm 0,01)x + (0,01 \pm 0,01)$	14	1,04

проб почвы с применением СФП и программы UniQuant. Образцы сравнения, приготовленные из реактивов, оказались адекватными для анализа проб почвы, приготовленных методом сплавления. Среднее значение коэффициента  $A_1$  зависимости  $y = (A_1 \pm \Delta A_1)x$ , где  $y$  — введенное содержание компонента, а  $x$  — найденное, для большинства основных компонентов равно 1,01 при случайной погрешности  $\Delta A_1$  0,01 – 0,06. Спектрометр QUANT'X с программой UniQuant позволяет определять легкие элементы в сплавленных пробах с погрешностью до 0,06. Для большинства примесных элементов коэффициент  $A_1$  значимо больше единицы (результат занижен в среднем в 1,18 раза), что для точного определения концентрации требует корректировки полученных результатов, и погрешность анализа будет определяться величинами  $\Delta A_1$  (от 0,01 до 0,1).

С использованием предложенного подхода были оценены возможности спектрометра QUANT'X с программой UniQuant для анализа проб почвы, приготовленных другими способами (прессованные, насыпные). В большинстве случаев по мере усложнения пробоподготовки отклонение соответствующих коэффициентов  $A_2$  и их погрешности  $\Delta A_2$  уменьшаются. После корректировки самой высокой погрешностью характеризуются результаты анализа насыпных проб почвы (0,1 – 0,2 для основных элементов и 0,05 – 0,10 для примесных). Данные значения вполне приемлемы для СФП, особенно при единичном определении.

В некоторых случаях из-за спектральных наложений могут определяться элементы, отсутствующие в пробе. Чаще это имеет место для примесных элементов, определяемых по L-линиям: La, Ce, Re, Os и т.д. При больших содержаниях основных элементов возможно завышение результатов определения элементов, имеющих близкие линии в спектре: Co от Fe, Al от Si. Пользуясь программой UniQuant, желателен представлять, какие элементы требуется определить и видно ли их пики в спектре. Содержанию элемента больше 100 ppm соответствует видимый пик в аппаратном спектре для элементов с  $Z > 25$ , определяемых по K-линии.

При анализе неразбавленных проб ориентировочные пределы обнаружения элементов составляют: для элементов от Cr до As — 50 ppm, от Rb до Sn — 30 ppm, для элементов, определяемых по L-линиям — от 70 до 100 ppm. Для сплавленных проб величины  $C_{\min}$  будут в 2 – 4 раза выше в зависимости от соотношения при разбавлении флюсом, которое может зависеть от интенсивности налагающихся линий, матричного эффекта и др.

При содержаниях компонентов  $>0,1\%$  наилучшим вариантом является анализ сплавленных проб; для определения содержаний порядка 50 ppm предпочтителен анализ прессованных проб с учетом заранее определенного отклонения от целевого значения и повышенной погрешности.

## Благодарности

Авторы выражают признательность за помощь в проведении экспериментальных исследований Т. Сергеевской, А. Лебедеву, П. Терехову, С. Вовку.

## Финансирование

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2023-0013.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бахтиаров А. В., Савельев С. К. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. — СПб.: Изд-во С.-Петербурга, 2014. — 132 с.
2. Жданов П. А., Серегина И. Ф., Большов М. А. и др. Определение форм нахождения элементов в образцах шлака и шлама ванадиевого производства / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 9. С. 19 – 27.
3. Козлов А. С., Чижов П. С., Филичкина В. А. Комбинированный рентгенодифракционный — рентгенофлуоресцентный метод определения  $Fe^{2+}$  в железорудном агломерате / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 12. С. 5 – 11.  
DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-05-11
4. Вдовин К. Н., Пивоварова К. Г., Феокистов Н. А., Пономарева Т. Б. Рентгенофлуоресцентное определение сульфата цинка в кислом электролите гальванического цинкования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 10. С. 18 – 22.  
DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-10-18-22
5. Куминова Я. В., Филичкина В. А., Филиппов М. Н., Козлов А. С. Рентгенофлуоресцентное определение титана, циркония и хрома в титан-циркониевых песках Бешпагирского месторождения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 11. С. 22 – 26.  
DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-11-22-26
6. Борходоев В. Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. — Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. — 279 с.
7. Ревенко А. Г. Применение стандартных образцов сравнения при рентгенофлуоресцентном анализе геологических проб / Стандартные образцы. 2013. № 4. С. 3 – 11.
8. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры / Геохимия. 1962. № 7. С. 555 – 571.
9. 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
10. Филатова Д. Г., Архипенко А. А., Статкус М. А. и др. Сорбция Se (IV) из водных растворов и его определение рентгенофлуоресцентным методом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 10. С. 5 – 9.  
DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-10-5-9

11. **Чубаров В. М., Амосова А. А., Финкельштейн А. Л.** Рентгенофлуоресцентное определение рудных элементов железомарганцевых образований / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 12. С. 5 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13
12. **Ahmed F., Fakhruddin A. N. M., Toufick Imam, et al.** Spatial distribution and source identification of heavy metal pollution in roadside surface soil: a study of Dhaka Aricha highway, Bangladesh / Ecological processes. 2016. Vol. 5:2. DOI: 10.1186/s13717-016-0045-5
13. **Hurst J. A., Volpato J. A., O'Donnell G. E.** The determination of elements in welding fume by X-ray spectrometry and UniQuant / X-Ray Spectrom. 2011. Vol. 40. N 2. P. 61 – 68. DOI: 10.1002/xrs.1295
14. **Feng X. M., Li Y., Lu X. B., Chen J.** Determination of copper and iron in zinc alloy by X-ray fluorescence spectrometry / Yejin Fenxi/Metallurgical Analysis. 2015. Vol. 35. N 5. P. 63 – 66.
15. **Carter S., Fisher A. S., Goodall P. S., et al.** Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials / J. Anal. At. Spectrom. 2011. Vol. 26. P. 2319. DOI: 10.1039/B920784H
16. **Лосев Н. В.** Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. — М.: Наука, 1969. — 336 с.
17. **Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н.** Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. — М.: Химия, 1982. — 208 с.
- N 11. P. 22 – 26 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-11-22-26
6. **Borkhodoev V. Ya.** X-ray fluorescence analysis of rocks by the method of fundamental parameters. — Magadan: SVKNII FEB RAN, 1999. — 279 p. [in Russian].
7. **Revenko A. G.** The use of certified reference materials in the X-ray fluorescence analysis of geological samples / Standart. Obraztsy. 2013. N 4. P. 3 – 11 [in Russian].
8. **Vinogradov A. P.** The average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth's crust / Geochem. Int. 1962. N 7. P. 555 – 571 [in Russian].
9. **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
10. **Filatova D. G., Arkhipenko A. A., Statkus M. A., et al.** Sorption of Se (IV) from aqueous solutions with subsequent determination by X-ray fluorescence analysis / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2020. Vol. 86. No. 10. P. 5 – 9 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-10-5-9
11. **Chubarov V. M., Amosova A. A., Finkelstein A. L.** X-ray fluorescence determination of ore elements in ferromanganese formations / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2019. Vol. 85. N 12. P. 5 – 13 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13
12. **Ahmed F., Fakhruddin A. N. M., Toufick Imam, et al.** Spatial distribution and source identification of heavy metal pollution in roadside surface soil: a study of Dhaka Aricha highway, Bangladesh / Ecological processes. 2016. Vol. 5:2. DOI: 10.1186/s13717-016-0045-5
13. **Hurst J. A., Volpato J. A., O'Donnell G. E.** The determination of elements in welding fume by X-ray spectrometry and UniQuant / X-Ray Spectrom. 2011. Vol. 40. N 2. P. 61 – 68. DOI: 10.1002/xrs.1295
14. **Feng X. M., Li Y., Lu X. B., Chen J.** Determination of copper and iron in zinc alloy by X-ray fluorescence spectrometry / Yejin Fenxi/Metallurgical Analysis. 2015. Vol. 35. N 5. P. 63 – 66.
15. **Carter S., Fisher A. S., Goodall P. S., et al.** Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials / J. Anal. At. Spectrom. 2011. Vol. 26. P. 2319. DOI: 10.1039/B920784H
16. **Losev N. V.** Quantitative X-ray fluorescence analysis. — Moscow: Nauka, 1969. — 336 p. [in Russian].
17. **Losev N. F., Smagunova A. N.** Fundamentals of X-ray fluorescence analysis. — Moscow: Khimiya, 1982. — 208 p. [in Russian].

## REFERENCES