

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-05-11

УДК (UDC) 543.44; 543.068.52

КОМБИНИРОВАННЫЙ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ Fe^{2+} В ЖЕЛЕЗОРУДНОМ АГЛОМЕРАТЕ

© Александр Сергеевич Козлов¹, Павел Сергеевич Чижов²,
Вера Александровна Филичкина¹

¹ Национальный Исследовательский Технический Университет «Московский Институт Стали и Сплавов (МИСиС)», Кафедра Сертификации и Аналитического Контроля (СиАК), Москва, Россия; e-mail: kozlovas44@gmail.com

² ООО «Термо Техно», Москва, Россия.

Статья поступила 23 июня 2017 г.

Предложена методика комбинированного рентгенодифракционного-рентгенофлуоресцентного определения Fe^{2+} в агломератах средней основности из руд типа железистых кварцитов. Методика основана на измерении интегральной интенсивности рефлекса магнетита и учете характеристических рентгеновских линий элементов, препятствующих прямому определению Fe^{2+} методом рентгеновской дифракции, в модели коррекции по аддитивным интенсивностям. Исследование проводили с использованием комбинированной системы ARL 9900 Workstation, состоящей из рентгеновского дифрактометра и рентгенофлуоресцентного спектрометра. Рассмотрены факторы, влияющие на результаты определения Fe^{2+} в железорудных агломератах, такие как изменение коэффициента поглощения пробы, образование твердых растворов магнетита, присутствие Fe^{2+} в составе вюстита, аморфной фазе, а также в фазах сульфидов железа. Предложены пути учета данных факторов, предполагающие использование интенсивностей характеристических эмиссионных рентгеновских линий Ti, Mg, Ca, Si и S, а также интегральных интенсивностей рефлексов (200) вюстита и (104) гематита в качестве каналов коррекции. Построена градуировочная характеристика в диапазоне содержаний 11,1 – 15,0 %, представляющая собой зависимость интенсивности рефлекса (111) магнетита от содержания Fe^{2+} в пересчете на оксид. Проведены оценка показателей повторяемости и контроль правильности методики, представлено сравнение рассчитанных метрологических характеристик с требованиями ГОСТ Р 53657–2009. Показано, что применение комбинированного рентгенодифракционного-рентгенофлуоресцентного метода в производственной практике позволяет значительно сократить время определения химического состава агломерата средней основности из руд типа железистых кварцитов (470 с — на определение элементного состава и Fe^{2+} , из них 360 с — на регистрацию дифракционных данных).

Ключевые слова: РФА; РДА; РДФА; агломерат; Fe^{2+} .

COMBINED XRD-XRF METHOD OF Fe^{2+} DETERMINATION OF IN SINTERS

© Alexander S. Kozlov¹, Pavel S. Chizhov², and Vera A. Filichkina¹

¹ Certification and Analytical Control Division, College of Environmentally Sound Technologies & Engineering, The National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia; e-mail: kozlovas44@gmail.com

² R&D department, Thermo Techno LLC, Moscow, Russia.

Submitted June 23, 2017.

A method of combined X-ray diffraction-X-ray fluorescence determination of Fe^{2+} in medium-basicity agglomerates of ferruginous quartzite ores is proposed. The method is based on measuring the integrated intensity of the magnetite reflex (111) with allowance for the characteristic x-ray lines of the elements that interfere with direct determination of Fe^{2+} by x-ray diffraction as a part of the additive intensity correction model. An integrated system ARL 9900 Workstation combines x-ray spectrometer and x-ray diffractometer in a common analytical space. Factors affecting the results of Fe^{2+} determination in iron ore agglomerates — change in the absorption coefficient of the sample, formation of magnetite solid solutions, presence of Fe^{2+} in the wuestite composition, the amorphous phase, and also in the phases of iron sulfides are considered. The ways of taking them into account which suggest the use of the intensities of characteristic emission x-ray lines of Ti, Mg, Ca, Si and S, as well as the integrated intensities of (200) wustite and (104) hematite reflexes as correction channels are considered. A calibration curve plotted within the concentration range 11.1 – 15.0% illustrates the dependence of the intensity of (111) magnetite reflex on the content of Fe^{2+} ex-

pressed as oxide. The accuracy and repeatability of the results obtained by combined XRD-XRF method match the requirements of GOST R 53657–2009 standard. The use of the combined x-ray diffraction – x-ray fluorescence method in industrial practice provides significant shortening of the time of determination of the chemical composition of the medium-basicity agglomerates of ferruginous quartzite ores (470 sec for determination of the elemental composition and Fe^{2+} , which includes 360 sec for registration of the diffraction data).

Keywords: x-ray fluorescence (XRF); x-ray diffraction (XRD); XRD-XRF; agglomerate (sinter); Fe^{2+} .

Элементный состав железорудных агломератов в производственной практике определяют с помощью целого ряда химических и физико-химических методов аналитического контроля, а также методами атомно-эмиссионной спектрометрии и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Контроль за содержанием отдельных компонентов, таких как AlF_3 [1] и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в производстве алюминия, свободного оксида кальция (CaO), фаз клинкера и гипса в цементной промышленности, гематита (Fe_2O_3) и магнетита (Fe_3O_4) в железных рудах и продуктах их переработки осуществляют методом рентгенодифракционного анализа (РДА) [2]. РДА является наиболее распространенным методом количественной оценки фазового состава в производственной практике благодаря простоте реализации и сравнительно высокой экспрессности.

В ряде работ результаты определения элементного состава материала, полученные одним или несколькими методами, используют в комбинации с дифракционными данными для определения абсолютных содержаний кристаллических фаз и аморфной компоненты [3], а также при определении криолитового отношения (NaF/AlF_3) в процессах Эру – Холла [1].

Однако существует целый ряд случаев, в которых данный подход не позволяет в полной мере решить поставленные задачи. Одной из таких задач является определение Fe^{2+} в железорудных агломератах. Точность и скорость определения Fe^{2+} напрямую влияют на энергозатраты, связанные с процессом окислительно-восстановительной плавки. На сегодняшний день Fe^{2+} определяют титриметрическим методом в соответствии с ГОСТ Р 53657–2009 [4]. Данный метод обладает высокой точностью, однако является длительным и трудоемким (растворение и последующий анализ пробы даже в условиях автоматизированных лабораторий занимают более часа).

Для определения Fe^{2+} в условиях заводской лаборатории используют ряд физических методов аналитического контроля: Мессбауэровскую спектроскопию, магнитометрический метод, РФА и РДА. Мессбауэровская спектроскопия обеспечивает высокую точность определения Fe^{2+} , однако является времязатратным методом [5]. Магнитометрический метод обладает низкой себестоимостью и высокой скоростью анализа, однако его чувствительность к образованию твердых растворов, морфологии образца и присутствию Fe^{2+} в немагнитной фракции приводит к значительной потере точности. Стоит отметить, что

магнитометрию в основном применяют для определения магнетита [6]. Изменение степени окисления железа приводит к вариациям плотности состояний в валентной зоне соединений и энергетического положения электронных уровней. Это, в свою очередь, приводит к изменениям относительной интенсивности характеристических линий и их смещениям (так называемому химическому сдвигу). В работе [7] подробно рассмотрены случаи применения рентгеновских спектров для оценки содержания железа с разными степенями окисления. Препятствием к внедрению данного метода при работе со сложными (полиминеральными) объектами, такими как железорудные агломераты, является сравнительно низкое разрешение промышленных спектрометров (10 – 15 эВ на линии $\text{MnK}\alpha$), а также значительное влияние локального окружения атома.

Метод РДА в рассматриваемом случае представляется более надежным, поскольку в ходе анализа определяют все кристаллические фазы, содержащие Fe^{2+} (FeO , Fe_3O_4 , FeS_2 и т.д.), что позволяет оценить массовую долю Fe^{2+} в анализируемой пробе. Определять магнетит в агломератах методом рентгеновской дифракции можно с использованием линейной зависимости его содержания от интегральной интенсивности одного из его рефлексов, подобный случай рассмотрен авторами работы [2]. Применению метода РДА при определении Fe^{2+} в продуктах обогащения железных руд препятствуют три фактора: необходимость количественной оценки всех кристаллических фаз; изоморфные замещения в структуре магнетита (например, $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$); присутствие Fe^{2+} в аморфной фазе.

Применение комбинированного рентгенодифракционного-рентгенофлуоресцентного метода (РДФА), использующего в качестве исходных данных два типа аналитических сигналов, позволяет снять указанные ограничения. Цель настоящей работы — разработка методики определения Fe^{2+} в железорудных агломератах средней основности методом РДФА.

В данной работе при изучении минерального состава и построении градуировочных характеристик использовали три стандартных образца предприятия (СОП) ОАО «Северсталь» (2а8, 2а11, 2а30) и 28 рабочих проб, содержание Fe^{2+} в которых аттестовано в соответствии с ГОСТ Р 53657–2009.

Подготовка образцов к анализу заключалась в прессовании пробы, истертой до крупности менее

74 мкм, на подложку из борной кислоты (пресс FluXana Vaneox, диаметр пуансона $\varnothing = 40$ мм, усилие при прессовании — 250 кН, время приложения максимального усилия нагрузки — 30 с).

Использование установки, совмещающей в себе рентгенофлуоресцентный спектрометр и рентгеновский дифрактометр, позволило успешно преодолеть технические сложности, связанные с совмещением аналитических сигналов двух методов в рутинном анализе. Так, ARL 9900 WorkStation (Thermo Fisher Scientific) объединяет в себе рентгенофлуоресцентный спектрометр и $\theta - \theta$ дифрактометр. Рентгеновская трубка для РДФА с Rh-анодом расположена вертикально над образцом. Максимальная мощность трубы составляет 3,6 кВт (рабочие мощности находятся в области 1,5–2,5 кВт). РДА-модуль состоит из рентгеновской трубы с Со-анодом (максимальная мощность — 1,8 кВт) и компактного $\theta - \theta$ гониометра с ксеноновым пропорциональным счетчиком и вторичным β -фильтром (Fe). Расположение всех модулей в одном аналитическом пространстве (вакуумированном и термостабилизированном) позволяет избежать необходимости транспортировки пробы между измерениями.

Обработку данных и построение градуировочных характеристик проводили с использованием программного пакета (ПП) OXSAS 1.7 (Thermo Fisher Scientific). Качественный рентгенофазовый анализ осуществляли с использованием ПП Oxford Crystallographica Search-Match (база данных ICDD PDF-2 2012 г.). Полнoproфильное уточнение для целей количественного рентгенофазового анализа проводили с использованием ПП RIETAN-2000 [8]. Содержание аморфной фазы рассчитывали по методу G-фактора с использованием программного дополнения Phase-Quant для RIETAN 2000 [9].

Внедрение комбинированного метода РДФА требует подробного описания химического и фазового состава агломерата, а также распределения Fe^{2+} в кристаллических и аморфной фазах. Обычно [10] основная часть Fe^{2+} содержится в магнетите ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$) и твердых растворах на его основе. Помимо магнетита Fe_2^{+} также присутствует в вюстите (Fe^{2+}O), пироксене (типа $\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$) и ферроалюмосиликате кальция ($\text{Ca}_{6-x}\text{Fe}_x^{2+}\text{AlFe}_3^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{20}$, CASF). Аморфная фаза также может содержать Fe^{2+} . Фазовый состав агломератов

сильно зависит от основности и параметров обжиговой машины. В рассматриваемом случае представлены агломераты средней основности, в которых закристаллизованные пироксены и ферроалюмосиликаты кальция не идентифицированы. Фазовый состав представлен магнетитом, гематитом и вюститом.

При количественной оценке фазового состава применяли структурные модели крайних членов твердых растворов: Fe_3O_4 для магнетита, Fe_2O_3 для гематита и FeO для вюстита. В результате расчета содержания Fe^{2+} из данных о фазовом составе происходит его переоценка на 10–15 % несмотря на удовлетворительное качество уточнения. Наиболее вероятной причиной такого расхождения является образование твердого раствора типа $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, что приводит к снижению содержания Fe^{2+} в магнетите. Предположение подтверждается при сравнении параметров элементарной ячейки фазы шпинели в исследуемых образцах (например, 8,3924(3) Å для образца 2a30) и «чистого» Fe_3O_4 (8,396 Å [11]). Растворение CaO в Fe_3O_4 менее вероятно ввиду значительного различия в ионных радиусах Fe^{2+} (0,92 Å) и Ca^{2+} (1,14 Å), в то время как для Al_2O_3 вероятнее растворение в Fe_2O_3 . TiO_2 (около 0,4 %) и MnO (около 0,5 %) также могут растворяться в магнетите, однако их содержание значительно ниже, чем MgO (около 2,5 %). Расчетное содержание Fe^{2+} в случае полного растворения MgO в магнетите на 15–20 % ниже аттестованного значения, это означает, что только часть MgO растворяется в Fe_3O_4 . Для проверки этого предположения были уточнены заселенности Mg/Fe на позициях 8a и 16d [12]. В табл. 1 приведены рассчитанные (обозначены как «Экс.») значения содержания Fe^{2+} , пересчитанные на оксид железа (FeO), которые согласуются с аттестованными («Атт.») значениями (пересчет сделан для удобства сравнения со значениями, аттестованными по ГОСТ Р 53657–2009).

Таким образом, в рассматриваемом случае основными Fe^{2+} -содержащими фазами являются магнетит (а точнее, $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) и вюстит. Общее содержание Fe^{2+} в аморфной фазе представляется незначительным (см. табл. 1). Это позволяет построить градуировочную характеристику, использующую рефлексы Fe_3O_4 и FeO в качестве основных аналитических сигналов с коррекцией на образование твердых растворов, которая может включать не только поправку на содержание Mg, но и на Ca, Ti, Mn и т.д. [13–15].

Таблица 1. Фазовый состав образцов агломератов (w, %)

Образец	Гематит (Fe_2O_3)	Магнетит ($\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)		Вюстит (FeO)	Аморфная фаза	FeO_2	
		w, %	x			Атт.	Экс.
2439	14,5	48,2	0,17	0,14	37,2	12,8	12,9
3486	16,1	45,8	0,20	0,57	37,5	12,2	12,3
3496	12,5	53,4	0,18	0,81	33,4	15,0	14,8
634	7,8	55,3	0,19	1,1	35,9	15,7	15,4
2a30	14,8	46,1	0,16	0,25	38,8	12,4	12,5

Массовая доля любой кристаллической фазы на- прямую связана с интегральной интенсивностью рефлекса:

$$I_{hkl}^{\text{int}} = \Phi_0 \sigma_0 \frac{w_i}{\bar{\mu}_m} \frac{1}{V_{cell}^2} p_{hkl} |F_{hkl}|^2 T_{hkl} LPG, \quad (1)$$

где Φ_0 — плотность первичного потока фотонов; σ_0 — сечение рассеяния электронов; w_i — массовая доля i -й фазы; $\bar{\mu}_m$ — среднее значение массового коэффициента поглощения материала; V_{cell} — объем элементарной ячейки; p_{hkl} — фактор повторяемости; $|F_{hkl}|$ — модуль структурной амплитуды; T_{hkl} — коэффициент текстурирования; LPG — Лоренц-поляризационный и геометрический факторы.

Из уравнения 1 следует, что интенсивность в значительной степени зависит от коэффициента поглощения материала, коэффициента текстурирования, плот-

ности первичного потока фотонов и структурной амплитуды [1].

Постоянство текстурирования (T_{hkl}) обеспечивает воспроизводимая пробоподготовка (прессование порошка при постоянных условиях). Изменение коэффициента текстурирования может быть также учтено при использовании двух независимых сигналов от рефлексов перпендикулярных зон, однако это приведет к увеличению времени измерения. Поток фотонов через образец постоянен благодаря неизменной геометрии эксперимента и стабильным характеристикам инструмента. Изменения структурной амплитуды незначительны, несмотря на наличие изоморфных замещений. Наиболее значимыми факторами, влияющими на интенсивность основного аналитического сигнала, являются массовая доля фазы и среднемассовый коэффициент поглощения.

Наиболее интенсивный рефлекс магнетита (311) перекрывается с рефлексом гематита (110). Использование рефлекса (111) позволяет исключить все воз-

Таблица 2. Условия проведения рентгенодифракционных-рентгенофлуоресцентных измерений

РФА							
Линия	Кристалл	Детектор	Коллиматор	2θ, °	U, кВ	I, мА	t, с
MgKa	AX06	FPC ¹	0,60°	37,309	30	80	20
AlKa		Канал-монохроматор Al					20
SiKa		Канал-монохроматор Si					20
SKa		Канал-монохроматор S					30
CaKa		Канал-монохроматор Ca					12
NaKa		Канал-монохроматор Na					20
MnKa	LiF (200)	FPC	0,25°	62,973			16
CrKa	LiF (200)	FPC	0,25°	69,354			16
TiKa	LiF (200)	FPC	0,25°	89,137			16
ZnKa	LiF (200)	SC ²	0,25°	41,799			12
PKa	PET	FPC	0,60°	89,437			20
KKa		Канал-монохроматор K					16
FeKa		Канал-монохроматор Fe + аттенюатор					12
РДА							
Компонент	2θ, °	Режим анализа			U, кВ	I, мА	t, с
$I_{\text{int}}[\text{Fe}_3\text{O}_4(111)]$	21,266	Интегрирование от $Bg1$ до $Bg2$ с расчетом интегрального среднего ³			35	35	40
$I[\text{Fe}_3\text{O}_4Bg1]$	20,600	Измерение абс. интенсивности ⁴					40
$I[\text{Fe}_3\text{O}_4Bg2]$	21,730	Измерение абс. интенсивности					40
$I_{\text{int}}[\text{Fe}_2\text{O}_3(104)]$	38,653	Интегрирование от $Bg1$ до $Bg2$ с расчетом интегрального среднего					40
$I[\text{Fe}_2\text{O}_3Bg1]$	38,250	Измерение абс. интенсивности					40
$I[\text{Fe}_2\text{O}_3Bg2]$	39,500	Измерение абс. интенсивности					40
$I_{\text{int}}[\text{FeO}(200)]$	49,093	Интегрирование от $Bg1$ до $Bg2$ с расчетом интегрального среднего					40
$I[\text{FeOBg1}]$	48,900	Измерение абс. интенсивности					40
$I[\text{FeOBg2}]$	51,260	Измерение абс. интенсивности					40

¹ Пропорциональный детектор.

² Сцинтилляционный детектор.

³ Интегрирование выполняется на аппаратном уровне путем сканирования интервала углов 2θ [$Bg1$, $Bg2$] с постоянной скоростью за указанное время t с суммированием зарегистрированных импульсов. Результатом интегрирования является интегральное среднее для функции $I(2\theta)$ в указанных пределах. Значение 2θ для этих величин приведено в качестве информационного и соответствует положению максимума рефлекса.

⁴ Измерение выполняется путем регистрации импульсов при фиксированном угле 2θ в течение указанного времени. Результатом является средняя интенсивность в данной точке дифрактограммы [имп/с].

можные наложения. Однако правильное определение интегральной интенсивности требует учета интенсивности фона в соответствии с уравнением:

$$\text{Fe}_3\text{O}_4^{net} = I_{int}[\text{Fe}_3\text{O}_4(111)] - \\ - \left[\frac{I[\text{Fe}_3\text{O}_4Bg1] + I[\text{Fe}_3\text{O}_4Bg2]}{2} \right], \quad (2)$$

где $I_{int}[\text{Fe}_3\text{O}_4(111)]$ — полная интегральная интенсивность рефлекса магнетита (111); $I[\text{Fe}_3\text{O}_4Bg1]$ и $I[\text{Fe}_3\text{O}_4Bg2]$ — интенсивности фона.

Условия регистрации аналитических данных комбинированного метода РДФА для определения элементного состава и Fe^{2+} представлены в табл. 2.

Уравнение регрессии для определения Fe^{2+} в агломератах выглядит следующим образом:

$$C(\text{FeO}) = A_0 + A_1 I_{int}[\text{Fe}_3\text{O}_4(111)]net + \\ + \alpha_1 I_{int}[\text{Fe}_2\text{O}_3(104)]net + \alpha_2 I_{int}[\text{FeO}(200)]net + \\ + \alpha_3 I(\text{TiKa}) + \alpha_4 I(\text{CaKa}) + \alpha_5 I(\text{MgKa}) + \\ + \alpha_6 I(\text{SKa}) + \alpha_7 I(\text{SiKa}), \quad (3)$$

где $C(\text{FeO})$ — содержание FeO ; $A_0, A_1, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6, \alpha_7$ — уточняемые коэффициенты; $I_{int}[\text{Fe}_3\text{O}_4(111)]net$ — интегральная интенсивность рефлекса (111) магнетита после вычитания фона; $I_{int}[\text{Fe}_2\text{O}_3(104)]net$ — интегральная интенсивность рефлекса (104) гематита после вычитания фона; $I_{int}[\text{FeO}(200)]net$ — интегральная интенсивность рефлекса (200) виостита после вычитания фона; $I(\text{AlKa}), I(\text{CaKa}), I(\text{MgKa}), I(\text{SKa}), I(\text{SiKa}), I(\text{TiKa})$ — интенсивности соответствующих характеристических линий.

Коррекция по аддитивной интенсивности на $\text{Ca}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ti}$ и Si позволяет учесть образование твердых растворов на основе магнетита, а также изменение коэффициента поглощения (особенно значимыми являются Ca и Ti , поскольку их коэффициенты поглощения μ_m для CoKa составляют 258 и 302 $\text{см}^2/\text{г}$ соответственно). Интенсивность линии серы используется для учета возможного присутствия сульфидов железа (пирит или пирротин). Градуировочная характеристика построена с использованием 31 стандартного образца агломерата. Среднеквадратическое отклонение по градуировочному графику (СКО) составляет 0,100 %, коэффициент корреляции (R^2) — 0,995.

В табл. 3 представлены результаты сравнения аттестованных (Атт.) и экспериментально полученных (Экс.) содержаний Fe^{2+} , пересчитанных на FeO . Величина K_Γ регламентирует допустимые расхождения между результатами определения FeO по ГОСТ Р 53657–2009 и аттестованными содержаниями компонента.

Результаты оценки повторяемости комбинированного РДФА метода определения Fe^{2+} в агломератах на примере СО 2а8 представлены в табл. 4.

Разработка метода определения Fe^{2+} в железных рудах и продуктах их переработки может быть разделена на несколько этапов. На первом этапе качественный фазовый анализ позволяет выявить все кристаллические фазы, содержащие Fe^{2+} . В рассматриваемом случае такими фазами являются магнетит и виостит. Второй этап заключается в количественной оценке фазового состава, включающей определение аморфной фазы. Данный расчет позволяет судить о практически полном отсутствии Fe^{2+} в аморфной фазе. Это дает возможность использовать рефлексы кристаллических фаз, содержащих Fe^{2+} , в качестве основных аналитических сигналов. Очевидно, что градуировочная характеристика должна учитывать все возможные параметры (образование твердых растворов, изменения массового коэффициента поглощения). Рентгено-

Таблица 3. Результаты проверки правильности РДФА метода определения Fe^{2+} в агломератах

Образец	$w(\text{FeO})$, %		$ w_{att} - w_{ex} $, %	K_Γ , %
	Атт. ¹	Экс.		
2а8	12,1	12,09	0,01	0,2
2а11	13,9	13,88	0,02	0,2
2а30	12,4	12,44	0,04	0,2
2425	11,9	12,01	0,11	0,2
2426	11,9	11,95	0,05	0,2
2439	12,8	12,70	0,10	0,2
2472	12,5	12,38	0,12	0,2
2482	12,6	12,57	0,03	0,2
2510	12,7	12,76	0,06	0,2
2517	12,1	12,13	0,03	0,2
2524	12,2	12,26	0,06	0,2
2530	12,7	12,63	0,07	0,2
2533	12,4	12,40	0,00	0,2
2534	13,0	13,08	0,08	0,2
2537	12,5	12,58	0,08	0,2
2539	13,0	12,87	0,13	0,2
614	11,1	11,06	0,04	0,2
615	14,3	14,45	0,15	0,2
3478	11,6	11,60	0,00	0,2
3486	12,2	12,35	0,15	0,2
3496	15,0	14,97	0,03	0,2
3500	12,5	12,42	0,08	0,2
3503	12,1	12,03	0,07	0,2
3505	15,1	15,09	0,01	0,2
3506	13,6	13,65	0,05	0,2
3511	12,8	12,78	0,02	0,2
3537	14,4	14,56	0,16	0,2
3539	14,6	14,51	0,09	0,2
3542	14,1	14,17	0,07	0,2
3544	11,2	11,15	0,05	0,2
634	15,7	15,63	0,07	0,2

¹ Предел допускаемой погрешности $\pm\Delta$ при $P = 0,95$ для представленного диапазона концентраций — 0,4 %.

Таблица 4. Результаты оценки повторяемости РДФА метода определения Fe^{2+} для образца 2а8

Номер измерения	1A	2A	3A	4A	1B	2B	3B	4B
$w(\text{FeO})$, %	12,00	11,98	12,06	11,89	12,19	11,99	12,08	12,22

Примечание. $r_{\max} = 0,20\%$ — максимальное экспериментально обнаруженное абсолютное значение разности результатов двух параллельных измерений (1 – 2, 3 – 4) для всех пар; $CR_{0,95\max} = 0,33\%$ — максимальное экспериментально обнаруженное абсолютное значение разности результатов четырех измерений (1, 2, 3, 4) для серий А и В; $r(\text{ГОСТ}) = 0,4\%$ — допустимое по ГОСТ 53657–2009 абсолютное значение разности результатов двух параллельных измерений; $CR_{0,95}(\text{ГОСТ}) = 0,5\%$ — допустимое по ГОСТ 53657–2009 абсолютное значение разности результатов четырех измерений.

дифракционных данных недостаточно для учета всех изменений, в особенности при вариации массового коэффициента поглощения пробы. Интенсивности характеристических линий Ca, Ti и Mg позволяют получить недостающую информацию. Немаловажным является использование Mg и Ti в качестве каналов коррекции ввиду склонности магнетита к образованию твердых растворов ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, $\text{Fe}_{3-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$). Следует отметить, что Fe^{2+} может также растворяться в гематите ($\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$). Использование интенсивности рефлекса (104) гематита приводит к снижению СКО. Несмотря на отсутствие сульфидов железа по результатам качественного фазового анализа, интенсивность характеристической линии серы необходима для учета их следовых содержаний. Правильность и повторяемость предложенного подхода по комбинированному РДФА определению Fe^{2+} в железорудных агломератах средней основности удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 53657–2009.

В случае с агломератами высокой основности ситуация несколько меняется, поскольку Fe^{2+} частично растворяется в аморфной фазе, а также кристаллизуется в пироксенах, что делает необходимым использование спектральных коррекций ($\text{FeK}\beta_{4,5}/\text{FeK}\beta_{1,3}$) в градиуровочной характеристике [10].

В зависимости от объекта анализа (руды, агломераты, окатыши и т.д.) можно использовать дополнительные каналы коррекции.

Внедрение предложенного подхода в производственную практику позволяет значительно снизить время измерения. Регистрация всех дифракционных данных занимает 360 с, тогда как время определения полного элементного состава составляет 110 с. При этом для повышения производительности метода в производственной практике время измерения может быть сокращено при коррекции времени регистрации спектральных линий и/или рефлексов с учетом теоретической погрешности аналитического сигнала.

Таким образом, предложен подход по комбинированному РДФА определению Fe^{2+} в железорудных агломератах средней основности, включающий качественный анализ и определение фазового состава, в том числе, аморфной фазы, а также распределения Fe^{2+} между этими фазами. Это позволяет сформировать уравнение регрессии, наиболее точно описывающее особенности анализируемого материала. Такой

подход удовлетворяет требованиям в области правильности и повторяемости, предъявляемым к титриметрическому методу анализа при определении Fe^{2+} в железорудных агломератах. Предложенный способ можно использовать в практике автоматизированной лаборатории.

ЛИТЕРАТУРА

- O'Connor B. H., Raven M. D. Applying Rietveld refinement procedure in assaying powder mixtures / Powder Diffraction. 1988. Vol. 3. P. 2 – 6.
- Финкельштейн А. Л., Почуев Н. М., Павлов Л. Ю. и др. Рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL 9800 TAXA с дифракционным каналом: определение криолитового отношения алюминиевых ванн / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. № 7. С. 73 – 76.
- ГОСТ Р 53657–2009. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения железа (II) в пересчете на оксид. — М.: Стандартинформ, 2010. — 10 с.
- Dyar M. D., Taylor M. E., Lutz T. M., et al. Inclusive chemical characterization of tourmaline: Mössbauer study of Fe valence and site occupancy / American Mineralogist. 1998. Vol. 83. P. 848 – 864.
- Harrison R. J., Putnis A. Magnetic properties of the magnetite-spinel solid solution: Curie temperatures, magnetic susceptibilities, and cation ordering / American Mineralogist. 1996. Vol. 81. P. 375 – 384.
- Чубаров В. М., Финкельштейн А. Л. Рентгенофлуоресцентное определение отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ в горных породах / Журн. химии. 2010. Т. 65. № 6. С. 634 – 641.
- Bonvin D., Yellepeddi R., Buman A. Applications and perspectives of a new innovate XRF-XRD spectrometer in industrial process control / Advances in X-ray Analysis. 2000. Vol. 42. P. 126 – 136.
- Izumi F., Ikeda T. A Rietveld-Analysis Program RIETAN-98 and its Applications to Zeolites / Mater. Sci. Forum. 2000. Vol. 321 – 324. P. 198 – 203.
- Митяев А. С., Лобанов М. В., Мамулат С. Л. и др. Анализ фазового и элементного состава рудного сырья с использованием методов рентгеновской дифракции (XRD) и рентгеновской флуоресценции (XRF) / Недропользование XXI век. 2011. № 3. С. 44 – 47.
- Козлов А. С., Чижов П. С., Филичкина В. А. Комбинированные рентгеноспектральные и рентгенодифракционные методы анализа для определения железа (II) в пересчете на оксид и железа магнетита в железорудном сырье / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 3. С. 19 – 27.
- Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii / Acta Crystallographica B. 1970. Vol. B26. P. 1046 – 1048.
- O'Neill H. S. C., Annersten H., Virgo D. The temoreture dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe_2O_4) from powder XRD structural refinements and Moessbauer spectroscope / American Mineralogist. 1992. Vol. 77. P. 725 – 740.
- Xiaoliang L., Yuanhong Z., Sanyuan Z., et al. The valence and site occupancy of substituting metals in magnetite spinel structure $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ and Ni) and their influence on thermal stability: An XANES and TG-DSC investigation / Solid State Sci. 2013. Vol. 15. P. 115 – 122.
- Mezentseva L. P., Popova V. F., Al'myashev V. I., et al. Phase and Chemical Transformations in the $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ System at Various

- Oxygen Partial Pressures / Russian J. Inorg. Chem. 2006. Vol. 51. P. 126 – 133.
15. Амиржанов А. А. Обогащенные Si, Ca, Al и Mg магнетиты из месторождений Ангарской провинции / Записки РМО. 2000. Т. 129. № 3. С. 65 – 75.

REFERENCES

1. O'Connor B. H., Raven M. D. Applying Rietveld refinement procedure in assaying powder mixtures / Powder Diffraction. 1988. Vol. 3. P. 2 – 6.
2. Finkel'shtein A. L., Pochuev N. M., Pavlov L. Yu., et al. XRF spectrometer ARL 9800 TAXA with XRD: aluminium bath ratio determination / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2001. Vol. 67. N 7. P. 73 – 76 [in Russian].
3. RF State Standard GOST R 53657–2009. Method for determination of divalent iron calculated as ferrous oxide. — Moscow: Standartinform, 2010. — 10 p. [in Russian].
4. Dyar M. D., Taylor M. E., Lutz T. M., et al. Inclusive chemical characterization of tourmaline: Mössbauer study of Fe valence and site occupancy / American Mineralogist. 1998. Vol. 83. P. 848 – 864.
5. Harrison R. J., Putnis A. Magnetic properties of the magnetite-spinel solid solution: Curie temperatures, magnetic susceptibilities, and cation ordering / American Mineralogist. 1996. Vol. 81. P. 375 – 384.
6. Chubarov V. M., Finkel'shtein A. L. X-ray fluorescence determination of $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ ratio in rocks / J. Anal. Chem. 2010. Vol. 65. N 6. P. 620 – 627.
7. Bonvin D., Yellepeddi R., Buman A. Applications and perspectives of a new innovate XRF-XRD spectrometer in industrial process control / Advances in X-ray Analysis. 2000. Vol. 42. P. 126 – 136.
8. Izumi F., Ikeda T. A Rietveld-Analysis Programm RIETAN-98 and its Applications to Zeolites / Mater. Sci. Forum. 2000. Vol. 321 – 324. P. 198 – 203.
9. Mityaev A. S., Lobanov M. V., Mamulat S. L., et al. Elemental and phase analysis of crude ore using X-ray diffraction and X-ray fluorescence / Nedropol'z. XXI Vek. 2011. N 3. P. 44 – 47 [in Russian].
10. Kozlov A. S., Chizhov P. S., Filichkina V. A. Combined X-Ray Spectroscopic and X-Ray Diffraction methods for Determination of Iron (II) in Terms of Oxide of Iron and Magnetite Iron Ore / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 3. P. 19 – 27 [in Russian].
11. Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii / Acta Crystallographica B. 1970. Vol. B26. P. 1046 – 1048.
12. O'Neill H. S. C., Annersten H., Virgo D. The temoreture dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe_2O_4) from powder XRD structural refinements and Moessbauer spectroscope / American Mineralogist. 1992. Vol. 77. P. 725 – 740.
13. Xiaoliang L., Yuanhong Z., Sanyuan Z., et al. The valence and site occupancy of substituting metals in magnetite spinel structure $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ and Ni) and their influence on thermal stability: An XANES and TG-DSC investigation / Solid State Sci. 2013. Vol. 15. P. 115 – 122.
14. Mezentseva L. P., Popova V. F., Al'myashev V. I., et al. Phase and Chemical Transformations in the $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ System at Various Oxygen Partial Pressures / Russian J. Inorg. Chem. 2006. Vol. 51. P. 126 – 133.
15. Amirzhanov A. A. Si, Ca, Al and Mg rich magnetites from iron ore deposits of the Angara province / Zapiski RMO. 2000. Vol. 129. N 3. P. 65 – 75 [in Russian].