

Оценка возможности рентгенофлуоресцентного анализа до проведения экспериментальных работ

С.Л. Дудик¹, *Б.Д. Калинин², С.К. Савельев³, Ю.И. Сергеев¹

¹НПО «Спектрон», Российская Федерация, 190103, Санкт-Петербург, Циолковского, 10а

²ООО «Прецизионные Технологии»,

Российская Федерация, 196066, Санкт-Петербург, ул. Алтайская, 12

³ФГБОУ ВО «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова», Российская Федерация, 195001, Санкт-Петербург, 1-я Красноармейская, 1

*Адрес для переписки: Калинин Борис Дмитриевич, E-mail: kalinin_boris@mail.ru

Поступила в редакцию 11 апреля 2024 г., после исправления – 29 мая 2024 г.

В представленной статье предлагается подход к разработке методики рентгенофлуоресцентного анализа объекта с применением кристалл-дифракционных спектрометров до проведения экспериментальных работ. Если методика рентгенофлуоресцентного анализа предназначена для замены существующей, то для анализируемого объекта по архивным данным аналитической лаборатории (или массива выбранных градуировочных образцов) рассчитывают статистические характеристики материала, для которого разрабатывают методику рентгенофлуоресцентного анализа: средние содержания определяемых элементов, дисперсия и диапазон содержаний элементов, а также требования к точности определения элементов и некоторые другие. В случае создания новой методики достаточным являются технические условия на продукт, по которым эти характеристики могут быть оценены. Для применяемого спектрометра должны быть измерены и рассчитаны аналитические характеристики во всем рабочем диапазоне измеряемых аналитических линий: основная аппаратная погрешность, чувствительность, спектральное разрешение, контрастность.

На основе этих данных оценивают метрологические характеристики методики определения элементов: предел обнаружения, дифференциальную чувствительность, инструментальную воспроизводимость измерения содержаний при выбранном времени экспозиции. На этом этапе может быть решен вопрос о необходимости разбавления проб тяжелым или легким разбавителем для получения удовлетворительной дифференциальной чувствительности. Для определяемых элементов определяют режимы регистрации аналитического сигнала: аналитические линии, кристаллы-анализаторы, режимы работы рентгеновской трубки, оценивают вероятность наложения спектральных линий, проводят выбор точек измерения фона. Проводят расчет теоретических и моделирование экспериментальных интенсивностей для выбранных градуировочных и проверочных образцов и расчет теоретических коэффициентов влияния. По статистическим характеристикам материала и теоретическим коэффициентам влияния оценивают ожидаемую погрешность анализа и определяют необходимость учета в уравнениях связи влияющих элементов для получения требуемой точности определения элементов. По смоделированным экспериментальным интенсивностям аналитических линий элементов проводят выбор регрессионных или теоретических уравнения связи, обеспечивающих требуемую точность определения элементов.

Такой подход позволяет априорно оценить возможность разработки методики рентгенофлуоресцентного анализа выбранного объекта и значительно сократить время для проведения экспериментальных работ.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, методика анализа, анализируемый объект, рентгеновский спектрометр, характеристики анализа, прогноз экспериментальных интенсивностей, оценка ожидаемой погрешности, режимы регистрации аналитического сигнала, уравнения связи.

For citation: "Analytica i control" [Analytics and control], 2024. vol. 28, no. 2. pp. 71-86

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.2.001

Assessment of the possibility of X-ray fluorescence analysis before conducting the experimental work

S.L. Dudik¹, *B.D. Kalinin², S.K. Savelyev³, Yu.I. Sergeev¹

¹"Spectron", NPO Ltd, 10a Tsiolkovsky St., St. Petersburg, 190103, Russian Federation

²"Pretsizion Tekhnologies" Co. Ltd., 12 Altaiskaya St., St. Petersburg, 196066, Russian Federation

³Baltic State Technical University, 1 1-st Krasnoarmeyskaya St., St. Petersburg, 195001, Russian Federation

*Corresponding author: Boris D. Kalinin, E-mail: kalinin_boris@mail.ru

Submitted 11 April 2024, received in revised form – 29 May 2024

The article proposes an approach to the development of a method for X-ray fluorescence analysis of an object using crystal-diffraction spectrometers prior to the experimental work. In case when the X-ray fluorescence analysis method is intended as a substitute for an existing method, then for the object being analyzed the statistical characteristics of the material for which the X-ray fluorescence analysis method is being developed, i.e. the average content of the elements to be determined, the dispersion and the range of the elements content, the requirements for the accuracy of determination, and some others, are calculated on the basis of archival data of the analytical laboratory (or an array of selected calibration samples). In case when a new method is developed, technical requirements for the product allowing estimating these characteristics are sufficient. Analytical characteristics, such as basic instrumental error, sensitivity, spectral resolution, contrast, must be measured and calculated over the entire operating range of the measured analytical lines for the spectrometer used.

Metrological characteristics of the method for determining the elements, i.e. detection limit, differential sensitivity, instrumental reproducibility of content measurement at the selected exposure time, are evaluated on the basis of these data. At this stage the question concerning the necessity of diluting the samples with a heavy or light diluent for obtaining satisfactory differential sensitivity may be resolved. The regimes for recording the analytical signal for the elements to be analyzed, i.e. analytical lines, analyzer crystals, X-ray tube operating modes, are determined, the probability of overlapping spectral lines is estimated, and the background measurement points are selected. Calculation of theoretical and simulation of experimental intensities for selected calibration and test samples and calculation of theoretical coefficients of influence are carried out. The expected error of the analysis is estimated on the basis of the statistical characteristics of the material and the theoretical coefficients of influence, and the need to take into account the relationship between the interfering elements in the equations is determined for achieving the required accuracy of determining the elements. Selection of regression or theoretical coupling equations, which provide the required accuracy of determining the elements, is carried out on the basis of the simulated experimental intensities of the analytical lines of the elements.

Such approach allows a priori estimate the possibility of developing an X-ray fluorescence analysis technique for an object selected, and can significantly reduce time for performing the experimental work.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, method of analysis, analyzed object, X-ray spectrometer, analysis characteristics, forecast of experimental intensities, estimation of expected error, modes of registration of the analytical signal, coupling equations.

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей и наиболее ответственной операцией, обеспечивающей правильность результатов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), как и любого другого аналитического метода, является разработка методики анализа. Продвижению работ в этой области в первую очередь следует отнести исследования по развитию теории возбуждения рентгеновских спектров флуоресценции, что привело к разработке программ расчета теоретических интенсивностей [1]. На этой базе был разработан способ теоретических поправок (СТП) с отдельным учетом влияющих факторов, в котором межэлементные влияния корректируются с помощью теоретических коэффициентов влияния, учитывающих поглощение флуоресцентного излучения, избирательное возбуждение и полихроматичность первичного излучения [2]. На базе СТП разработан способ, позволяющий проводить оценку ожидаемой погрешности анализа по линейной градуировочной зависимости, проводить расчет межэлементных влияний, которые необходимо учитывать в урав-

нениях связи [3], и способ построения уравнений связи в количественном рентгенофлуоресцентном анализе на основе теоретических коэффициентов влияния [4].

С целью унификации и снижения трудоемкости разработки методик РФА еще в 1974 г. Смагунова и др. [5], предложили системный подход к разработке аналитических методик, пригодный для широкого круга промышленных и природных материалов и включающий последовательное выполнение определенных этапов. К основным этапам, предусмотренным системным подходом, относятся исследование анализируемого продукта, разработка способа подготовки проб к анализу, выбор уравнений связи и контроль метрологических характеристик анализа.

В работах [6, 7] была установлена связь между основными аналитическими характеристиками рентгеновского спектрометра и метрологическими параметрами количественного РФА. Эта связь устанавливается через теоретический коэффициент – абсорбционный фактор P_i . Для расчета метрологических параметров можно использовать паспортные аналитические характеристики спектрометра или

экспериментально измеренные значения этих величин для спектрометра, на котором предполагают проводить работы.

На базе этих разработок появляется возможность оценки применимости конкретного рентгеновского спектрометра для анализа продукта и разработки методики проведения количественного рентгенофлуоресцентного анализа до проведения экспериментальных работ. В настоящей работе предложен подход к априорной разработке методики РФА и проведена проверка этого подхода на экспериментальном материале.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

Исследования проводили по алгоритмам, опубликованным в работах [2 - 7], расчеты выполняли по программам «X-ENERGO» [8], «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV Демо» и «Прогноз интенсивностей» [9], экспериментальные работы проводили на спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН-МАКС» [10]. При этом напряжение на Pd-аноде рентгеновской трубки устанавливали 40 кВ; значение силы тока рентгеновской трубки выбирали так, чтобы интенсивность аналитической линии при измерении образцов составляла $\approx 50000 - 100000 \text{ с}^{-1}$.

Экспериментальная проверка предлагаемых способов РФА проведена на примерах определения содержаний элементов в ГСО углеродистых и легированных сталей комплекта РГ24 - РГ31, легированных сталей комплектов ГСО ЛГ32в - ЛГ36в и ЛГ56 - ЛГ64 (производства ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург), и в ГСО алюминиевых сплавов марок АМц, АМцС и ММ комплекта А4431 - А4435 (производства ЗАО «МЦЕНСКПРОКАТ», лаборатория стандартных образцов, г. Мценск).

ХАРАКТЕРИСТИКА АНАЛИЗИРУЕМОГО ОБЪЕКТА

В основе предлагаемого в настоящей работе способа лежит изучение анализируемого объекта по архивным данным аналитической лаборатории (или массива выбранных градуировочных образцов). По этим данным рассчитывают следующие статистические характеристики исследуемого материала:

$\bar{C}_i = \frac{1}{n} \sum C_{ij}$ – среднее содержание определяемого элемента i в массиве из n проб;

$D_i = \frac{1}{n-1} \sum (C_{ij} - \bar{C}_i)^2$ – дисперсия содержаний элемента i в массиве;

$\Delta_i^{\max} = \max\{C_{ij} - \bar{C}_i\}$ – максимальное значение разности содержания элемента i от среднего содержания;

$\Delta_i = \max\{C_{ij} - C_i^{st}\}$ – максимальное значение разности содержания элемента i от содержания в стандартном образце (C_i^{st} – назначенный образец, приблизительно соответствующий по составу C_i , для которого

рассчитываются теоретические коэффициенты влияния);

$$r_{ij} = \frac{\sum (c_{ik} - \bar{c}_i)(c_{jk} - \bar{c}_j)}{\left[\sum (c_{ik} - \bar{c}_i)^2 \sum (c_{jk} - \bar{c}_j)^2 \right]^{1/2}} - \text{элементы матрицы}$$

коэффициентов попарной корреляции содержаний элементов i и j (всего для m элементов необходимо рассчитать $(m^2 - m)/2$ отличных от единицы коэффициентов корреляции);

C_i^{\max} и C_i^{\min} – крайние значения диапазона изменения содержания элементов;

$\{\sum C_i\}$ – контроль суммы известных содержаний в каждом образце является контролем предлагаемого массива; если $\sum C_i$ значительно больше 100 %, то в исходном массиве содержаний имеется ошибка. Если $\sum C_i$ значительно меньше 100 %, то в пробах присутствуют неопределяемые элементы; в этом случае необходимо получить дополнительную информацию о том, какие элементы могут присутствовать в этом материале и в каких содержаниях.

В ряде случаев с некоторым ущербом для оптимизации являются достаточными технические условия на продукт, по которым можно оценить параметры: C_i^{st} , C_i^{\max} и C_i^{\min} , $\Delta_i = \max\{C_{ij} - C_i^{st}\}$ и приближенно D_i .

К важным параметрам, которые следует учитывать при априорной оценке возможности РФА, следует отнести требования к точности определения содержаний элементов - допустимую погрешность.

РАСЧЕТ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Интенсивность рентгеновской флуоресценции при постоянных условиях возбуждения можно представить как функционал от влияющих факторов: поглощения первичного и флуоресцентного излучения пробой (μ), избирательного возбуждения (ω), влияния полихроматичности первичного излучения (λ), эффектов возбуждения рассеянным излучением (ρ), эффектов более высоких порядков (ξ). Каждый из этих факторов является функцией химического состава образца:

$$J_i = \alpha_i F_i [\mu(C), \omega(C), \lambda(C), \rho(C), \xi(C)],$$

где записанные функции от (C) соответствуют перечисленным выше факторам; α_i - набор фундаментальных параметров и приборных режимов, значение которых не зависит от состава образца.

Для образцов известного состава расчет теоретических интенсивностей для конкретного спектрометра и условий возбуждения проводили по программам «X-ENERGO» и «Прогноз интенсивностей». По этим же программам проводили расчет теоретических коэффициентов влияния K_{ij} для стандартного образца C_i^{st} и абсорбционных факторов P_i для конкретного образца по формулам [2, 7]:

$$K_{ij} = \frac{1}{J_i^{st}} \frac{\partial J_i}{\partial C_j}$$

$$K_{ii} = \frac{1}{J_i^{st}} \left[\frac{\partial J_i}{\partial C_i} - \left(\frac{J_i}{C_i} \right)^{st} \right]$$

$$K_{Hj} = \frac{1}{J_H^{st}} \left[\frac{\partial J_H}{\partial C_H} + \left(\frac{J_H}{C_H} \right)^{st} \right]$$

и

$$P_i = \frac{C_i(J_{i0} - J_i)}{J_i(1 - C_i)},$$

где J_{i0} рассчитывают для одноэлементного образца ($C_i=100\%$), J_i для образца с содержанием C_i , расчет J_i^{st} , J_H^{st} , $\left(\frac{J_i}{C_i}\right)^{st}$ и $\left(\frac{J_H}{C_H}\right)^{st}$ проводят для образца с содержанием C_i^{st} . Коэффициент K_{ij} показывает, как элемент j влияет на интенсивность J_j , K_{ii} характеризует кривизну аналитического графика для элемента i , коэффициент K_{Hj} показывает, как элемент j влияет на интенсивность элемента основы H анализируемого материала J_H .

ХАРАКТЕРИСТИКИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЫ

К основным техническим требованиям к рентгеновским спектрометрам относятся: предел основной аппаратной погрешности A_0 , нижние пределы скоростей счета на контрольных образцах и отношения скоростей счета на контрольных образцах к скоростям счета на контрольных фоновых образцах (контрастности) для элементов. Эти требования установлены в стандартах [11, 12] или в технических условиях на аппараты конкретных типов.

Основная аппаратная погрешность определяется как относительное среднее квадратическое отклонение результатов измерения спектрометром плотности потока рентгеновского излучения при нормальных условиях измерения без статистической составляющей погрешности измерения и может быть определена из экспериментальных данных по формуле:

$$A_0 = \frac{1}{N} \sqrt{\frac{\sum (N_i - N)^2}{n-1}} - N,$$

где n – число измерений, N – набор импульсов = $I \times T$ (I – экспериментальная скорость счета, T – время экспозиции).

Скорости счета, измеренные на контрольных образцах (известного состава), пересчитывают по программе теоретических интенсивностей для определения скорости счета на одноэлементном образце (интегральной чувствительности) – I_{i0} . Прямое определение чувствительности возможно только в отдельных случаях; часто значения I_{i0} настолько велики, что их непосредственное измерение невозможно. Кроме того, многие химические элементы в свободном виде труднодоступны или неудобны

в обращении. Косвенный метод определения I_{i0} основан на измерении скоростей счета элементов, входящих в состав произвольного гомогенного стандартного образца состава. После корректировки измеренных значений I_i на фон, наложение линий и просчеты интегральная чувствительность может быть найдена как

$$I_{i0} = I/R_{i0}$$

где R_{i0} – теоретическое отношение интенсивностей аналитической линии элемента i в стандартном образце и в образце с содержанием $C_i=100\%$.

Скорость счета фона I_{if} необходимая для определения контрастности, для сканирующих спектрометров или энергодисперсионных приборов с полупроводниковыми детекторами может быть измерена непосредственно рядом с линией на образце, используемом для определения чувствительности. При наличии чистых металлов (Fe, Cu, Al и др.) и реактивов (Fe_2O_3 , SiO_2 и др.) скорости счета фонового сигнала для аналитических линий определяемых элементов можно измерять на этих материалах. Контрастность определяется как

$$K_i = I_{i0}/I_{if}$$

Экспериментальные значения интегральных чувствительностей, контрастностей (или скоростей счета фона) для каждого элемента/аналитической линии и основной аппаратной погрешности позволяют перейти к оценке характеристик анализа продукта.

ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДИКИ

Установлено, что метрологические параметры методики количественного рентгенофлуоресцентного анализа: статистический предел обнаружения C_0 по критерию 3σ , дифференциальная чувствительность η (скорость счета на процент изменения содержания элемента) и инструментальная воспроизводимость измерения содержания элемента σ_c выражаются через основные аналитические характеристики рентгеновского спектрометра: интегральную чувствительность I_0 , контрастность K , основную аппаратную погрешность A_0 , абсорбционные факторы P для исследуемого материала при известных условиях возбуждения флуоресценции и времени экспозиции T [6, 7]. Для метрологических параметров получены выражения:

$$\sigma_c = \frac{[P+C(1-P)]^2}{P} \times \left[\frac{C}{P+C(1-P)} + \frac{1}{K} \right] \times \sqrt{I_0 T \left[\frac{C}{P+C(1-P)} + \frac{1}{K} \right] + A_0^2},$$

$$\eta = \frac{\partial J}{\partial C} = \frac{I_0 P}{[P+C(1-P)]^2} \quad \text{и} \quad C_0 = \frac{3P}{K} \times \sqrt{\frac{K}{I_0 T} + A_0^2}.$$

Таким образом, используя ограниченный ряд аналитических характеристик спектрометра, можно оценить метрологические параметры проводимых на нём анализов.

Для определения интегральной чувствительности проводят измерения скорости счета аналитических линий на стандартных образцах или химических

реактивах. Силу тока рентгеновской трубки для каждого элемента выбирают так, чтобы не было переполнения счетных каналов. Измеренные скорости счета пересчитывают на номинальный режим рентгеновской трубки и интегральную чувствительность получают с использованием теоретических соотношений. На основе полученных экспериментальных скоростей счета и контрастностей были рассчитаны метрологические характеристики анализа.

Для оценки соответствия рассчитанных и экспериментальных значений этих параметров в табл. 1 приведены значения метрологических параметров, полученных по линейному градуировочному графику для углеродистых и легированных сталей (ГСО УГО-УГ9) на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-G». В качестве стандарта C^{st} , % был выбран образец со средними содержаниями элементов в массиве образцов сталей; для этого образца были рассчитаны абсорбционные факторы P . В качестве значений интегральных чувствительности и контрастности для железа использованы измеренные значения для спектрометра. Расчет экспериментальных значений параметров проводили по формулам:

$$\partial I / \partial C = 1/a_i ;$$

предел обнаружения

$$C_{i0} = 3 \sqrt{\frac{-a_0 \times a_i}{T}} ;$$

стандартное отклонение измерения содержаний для каждого ГО:

$$\sigma_i = a_i \sqrt{\frac{I_i}{T}} ,$$

где:

I_i – скорость счета аналитической линии i в ГО;

T – время одного измерения;

a_0, a_i – коэффициенты линейного градуировочного уравнения.

Из табл. 1 следует, что получено удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных метрологических параметров.

Разработанный способ оценки метрологических параметров количественного РФА позволяет принять решение о выборе аналитического прибора до проведения экспериментальных измерений.

С использованием предложенного подхода рассмотрены примеры теоретических оценок применимости рентгеновских спектрометров для решения аналитических задач. Установлено, что:

- при определении содержания меди в латунях и бронзах вакуумный рентгеновский спектрометр «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» не имеет преимуществ перед воздушным рентгеновским спектрометром «СПЕКТРОСКАН МАКС-GFE» (имеется энергодисперсионный канал для определения кремния), свинец на обоих спектрометрах можно определять с удовлетворительной точностью, метрологические параметры определения Si на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GFE» неудовлетворительны.
- определение фтористого кальция во флюоритовом концентрате с требуемой технологической точностью на рентгеновском спектрометре СРМ-25 возможно при минимальном значении основной аппаратурной погрешности в каналах фтора и кальция; увеличение экспозиции не приводит к снижению σ_c . При снижении основной аппаратурной погрешности с 0,25 % до 0,05 % σ_c снижается с 0,58 % до 0,12 %.

Если предварительно выбранный спектрометр не позволяет получить удовлетворительные значения статистической точности измерений или предела обнаружения, то необходимо вернуться к выбору другого спектрометра с лучшими аналитическими характеристиками.

ВЫБОР ГРАДУИРОВОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ

Используемые для градуировки стандартные образцы (ГСО или стандартные образцы предпри-

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных параметров при градуировке углеродистых и легированных сталей на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-G»

Table 1

Comparison of calculated and experimental parameters during calibration for carbon and alloy steels using “SPECTROSCAN MAX-G” spectrometer

Элем. Линия	C^{st} , %	I_0, c^{-1}		K_{Fe}		P	T, c	$\sigma_c, \%$		$\eta, (c \times \%)^{-1}$		I_F, c^{-1}		$C_0, \%$ (T=100 c)	
		Эксп.	Эксп.	Расч.	Расч.			Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.			
TiKa	0.1	13800	4600	0.83	40	0.003	0.003	166	145	3.0	3.5	0.0030	0.0035		
VKa	0.5	50700	2670	0.73	20	0.003	0.003	700	510	19	18	0.0019	0.0025		
CrKa	1	132900	1480	0.62	20	0.003	0.00	2100	2000	90	110	0.0014	0.0015		
MnKa	0.5	253900	1690	0.99	20	0.002	0.002	2600	2100	150	210	0.0015	0.0021		
NiKa	1	809500	4040	3.25	10	0.003	0.002	2500	2700	200	200	0.0018	0.0016		
CuKa	0.1	948700	1240	3.06	20	0.001	0.0008	3100	3800	760	580	0.0032	0.0019		
NbKa	0.1	54100	2160	1.03	30	0.002	0.002	530	700	25	27	0.0029	0.0022		
MoKa	0.5	46200	1320	0.94	30	0.004	0.004	490	470	35	38	0.0037	0.0040		
WLβ1	0.5	137000	310	1.23	10	0.004	0.003	1100	1200	440	490	0.0064	0.0058		

ятия СОП) должны быть изготовлены из того же материала, что и анализируемые пробы, т.е. быть близкими по химическому составу к анализируемым пробам. При отсутствии адекватных СО возможно применение способа проведения градуировки и анализа с использованием имеющихся комплектов СО (референтных), отличающихся от исследуемого материала и не обязательно, чтобы элементы в референтных СО совпадали с контролируруемыми элементами в анализируемом материале.

Для реализации этого способа для применяемого спектрометра по известному составу анализируемого материала и референтных СО рассчитывают чувствительности (угловые коэффициенты градуировочных характеристик) для контролируемых элементов в анализируемом материале и в референтных СО. Находят отношение этих чувствительностей K_i

$$K_i = \frac{\eta_j^R}{\eta_i^A}$$

где η_j^R – дифференциальная чувствительность элемента j в референтных СО, η_i^A – дифференциаль-

ная чувствительность элемента i в анализируемом материале. Определение элемента в анализируемом материале C_i^A проводят по градуировочной зависимости, построенной для референтных СО для элемента j или i , с последующим домножением полученного значения C_i^R на найденные отношения K_i :

$$C_i^A = C_i^R \times \frac{\eta_j^R}{\eta_i^A}$$

Экспериментальная проверка способа проведена на примере определения содержания меди в ГСО углеродистых и легированных сталей комплекта РГ24-РГ31, и определения содержания меди в ГСО алюминиевых сплавов марок АМц, АМцС и ММ комплекта А4431-А4435 по градуировочной зависимости для никеля в ГСО углеродистых и легированных сталей комплекта РГ24-РГ31. Результаты приведены в табл. 2.

В табл. 2 (Операция 1) приведены скорости счета (I_{Ni} , с⁻¹) для никеля в ГСО комплекта РГ24-РГ31, аттестованные значения содержания никеля ($C_{Ni} \pm \Delta_{att}$), рассчитанные содержания (C_{Ni} {1}) по результатам градуировки, расхождения рассчитан-

Таблица 2

Результаты определения содержания меди в углеродистых сталях (Операция 2) и алюминиевых сплавах (Операция 3) при использовании градуировки никеля в углеродистых сталях (Операция 1), %

Table 2

Results of determination of copper content in carbon steels (Operation 2) and aluminum alloys (Operation 3) using nickel calibration parameters in carbon steels (Operation 1), %

Операция	ГСО	I_{Ni} , с ⁻¹	$C_{Ni} \pm \Delta_{att}$	C_{Ni} {1}	ΔC_{Ni}	Δ_{Ni} [14]	
1	РГ25	108	0.046±0.001	0.051	0.005	-	
	РГ26	142	0.06*	0.065	0.005	0.016	
	РГ27	314	0.135±0.002	0.134	-0.001	0.024	
	РГ28	377	0.154±0.003	0.160	0.006	0.024	
	РГ29	11881	4.80±0.02	4.802	0.002	0.1	
	РГ30	1475	0.62±0.01	0.603	-0.017	0.06	
2	ГСО	I_{Cu} , с ⁻¹	$C_{Cu} \pm \Delta_{att}$	C_{Cu} {1}	C_{Cu} {2}	ΔC_{Cu}	Δ_{Cu} [14]
	РГ25	285	0.07*	0.115	0.079	0.009	0.016
	РГ26	51	0.011±0.001	0.021	0.014	0.003	0.007
	РГ27	659	0.188±0.004	0.266	0.183	-0.005	0.024
	РГ28	191	0.050±0.002	0.077	0.053	0.003	0.016
	РГ29	4490	1.19±0.01	1.814	1.246	0.056	0.08
РГ30	612	0.161±0.003	0.247	0.170	0.009	0.024	
3	ГСО	I_{Cu} , с ⁻¹	$C_{Cu} \pm \Delta_{att}$	C_{Cu} {1}	C_{Cu} {2}	ΔC_{Cu}	Δ_{Cu} [15]
	A4431	8776	0.45±0.02	3.546	0.429	-0.021	0.06
	A4432	3652	0.20±0.01	1.475	0.179	-0.021	0.04
	A4433	1671	0.077±0.004	0.675	0.082	0.005	0.02
	A4434	5880	0.30±0.01	2.376	0.287	-0.013	0.06
A4435	2492	0.13±0.01	1.007	0.122	-0.008	0.04	

– значение отсутствует;

* - ориентировочное значение массовой доли элемента.

– no value;

* is the approximate value of the mass fraction of the element.

ных и аттестованных значений содержаний (Δ_{Ni}) и требования к точности определения никеля согласно соответствующим значениям Δ_{Ni} в ГОСТе [14].

В табл. 2 (Операция 2) приведены скорости счета (I_{Cu} , с⁻¹) для меди в ГСО комплекта РГ24-РГ31, аттестованные значения содержаний меди ($C_{Cu} \pm \Delta_{атт}$), где $C_{Cu} \{1\}$ рассчитанные содержания по градуировке никеля, $C_{Cu} \{2\}$ рассчитанные содержания меди по формуле

$$C_{Cu} \{2\} = C_{Cu} \{1\} \times \eta_{Ni}^{Fe} / \eta_{Cu}^{Fe} = C_{Cu} \{1\} \times 2478.1 / 3608.2$$

и требования к точности определения меди Δ_{Cu} согласно соответствующим значениям в ГОСТе [14].

В табл. 2 (Операция 3) приведены скорости счета (I_{Cu} , с⁻¹) для меди в ГСО комплекта А4431-А4435, аттестованные значения содержаний никеля ($C_{Cu} \pm \Delta_{атт}$), где $C_{Cu} \{1\}$ рассчитанные содержания по градуировке никеля, $C_{Cu} \{2\}$ рассчитанные содержания меди по формуле

$$C_{Cu} \{2\} = C_{Cu} \{1\} \times \eta_{Ni}^{Fe} / \eta_{Cu}^{Al} = C_{Cu} \{1\} \times 2478.1 / 20424.8$$

и требования к точности определения меди Δ_{Cu} согласно соответствующим значениям в ГОСТе [15].

Значения расхождений удовлетворяют требованиям к точности определения элементов согласно соответствующим ГОСТам [14, 15]. Приведенные данные свидетельствуют о возможности точного рентгенофлуоресцентного определения легирующих элементов примесей в разнообразных материалах, имея ограниченный набор дорогостоящих комплектов стандартных образцов.

РЕЖИМЫ РЕГИСТРАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА. ПРОГНОЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ

При выборе условий измерений анализируемого материала необходимо определить аналитические линии, кристаллы-анализаторы, оценить спектральные наложения на аналитические линии элементов, скорости счёта при выбранных напряжениях и токах рентгеновской трубки с учётом изменения диапазона содержаний элементов в материале. Проведение такой экспериментальной работы требует много времени, затруднительно получить однозначные результаты, когда выбирают условия измерений для следовых содержаний элементов при большом фоне в условиях спектрального наложения соседних линий. Не всегда возможно иметь достаточный набор образцов для градуировки (с учётом полного изменения диапазона содержаний элементов) для получения необходимых данных для определения условий измерений анализируемого материала. Для решения этих проблем до выполнения экспериментальных работ проводят расчеты по программе «Прогноз интенсивностей», которая позволяет по заданному составу анализируемого образца провести оценку теоретической интенсивности и интенсивности рассеянного излучения для любых условий возбуждения, моделировать экспериментальную интенсивность, экспериментальный спектр, выбирать условия регистрации аналитического сигнала, рассчитывать теоретические коэффициенты влияния и другие характеристики [9]. Исходными данными для этой программы являются параметры, полученные при настройке спектрометра; составной частью также является программа расчёта теоретических интенсивностей [8].

В качестве иллюстрации предложенного подхода на рис. 1 приведены результаты выбора условий регистрации импульсов для аналитической линии марганца в легированных сталях для образца ГСО

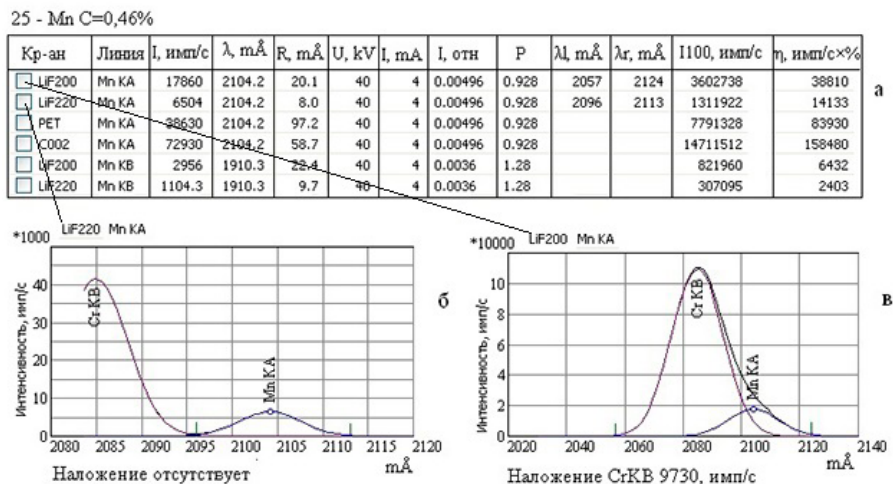


Рис. 1. Результаты выбора условий измерения и регистрации импульсов для марганца в легированных сталях ГСО ЛГ34в (а – рассчитанные параметры измерения и регистрации; б – фрагмент рассчитанного спектра для кристалла LIF220; в - фрагмент рассчитанного спектра для кристалла LIF200)

Fig. 1. Results of selection of measurement conditions and pulse registration for manganese in GSO LG34v alloy steels (a – calculated parameters of measurement and registration; b – a fragment of the calculated spectrum for LIF220 crystal; в – a fragment of the calculated spectrum for LIF200 crystal)

ЛГ34в. Интенсивности (I, c^{-1}) рассчитаны с учетом наложения линий.

На рис. 1а приведены результаты расчёта по рекомендованным режимам измерений ($U, кВ; I, мА; \lambda, м\text{\AA}$), положение точек для измерения фона (λ_l и $\lambda_r, м\text{\AA}$) для различных кристалл-анализаторов (Кр-ан) и прогнозируемым параметрам результатов измерений: скорость счёта на линиях (I, c^{-1}), спектральное разрешение ($R, м\text{\AA}$), относительная интенсивность ($I, \text{отн}$ – отношение скоростей счёта аналитической линии на образце к скорости счёта на образце, содержащем 100 % определяемого элемента), абсорбционный фактор для образца, скорость счёта на образце, содержащем 100% определяемого элемента, (I_{100}, c^{-1}), концентрационная чувствительность ($\eta, (с\%)^{-1}$). На рис 1б фрагмент рассчитанного спектра для кристалла LiF220; на рис.1в - фрагмент рассчитанного спектра для кристалла LiF200. Из результатов расчета спектров следует, что при регистрации аналитической линии $MnK\alpha$ на кристалле LiF220 наблюдается полное разрешение линий $MnK\beta$ и $CrK\beta$.

При построении теоретически рассчитанных спектров исследуемого образца рассчитанные интенсивности с учетом наложения соседних линий накладываются на фоновую составляющую, измеренную на типичном образце этого материала или на одноэлементном образце, элемент которого является матричным элементом исследуемого образца. На рис. 2. приведено сравнение экспериментальных и теоретически рассчитанных спектров для образца ГСО ЛГ34в.

¹ $м\text{\AA}$ – миллиангстрем. \AA – ангстрем – внесистемная единица измерения длины, равная $10^{-10} м$ ($1 \text{\AA} = 0,1 нм$). В Российской Федерации допущен к использованию без ограничения срока с областью применения физика и оптика.

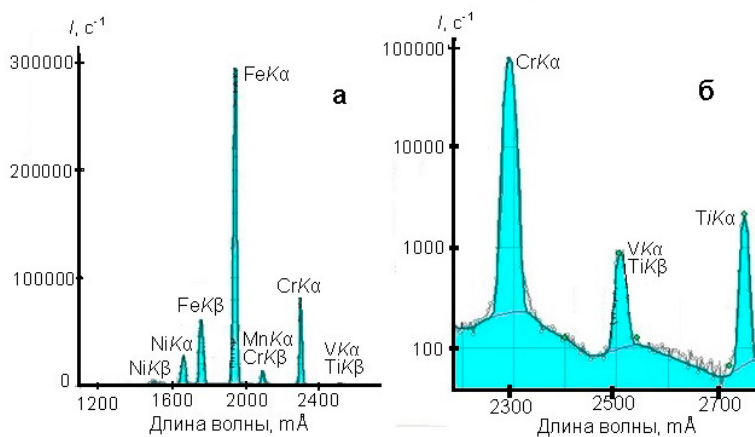


Рис. 2. Сравнение экспериментального (ломанная линия) и теоретически рассчитанного (голубой фон) спектров для образца легированных сталей ГСО ЛГ34в (а – в диапазоне аналитических линий для кристалла LiF200 в первом порядке отражения; б – фрагмент наложения экспериментального и теоретически рассчитанного спектров в длинноволновой области)

Fig. 2. Comparison of experimental (broken line) and theoretically calculated (blue background) spectra for a sample of GSO LG34v alloyed steels (a – in the range of analytical lines for LiF200 crystal in the first order of reflection; b – a fragment of superposition of experimental and theoretically calculated spectra in the long-wavelength region)

Полученные результаты, проиллюстрированные на рис. 1 и 2, демонстрируют хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных результатов и подтверждают возможность априорной оценки планируемых измерений.

ОЦЕНКА ОЖИДАЕМОЙ ПОГРЕШНОСТИ.

СПОСОБЫ ПОСТРОЕНИЯ УРАВНЕНИЙ СВЯЗИ

Уравнения связи должны обеспечивать получение результата определения содержаний элементов с требуемой точностью. Для этого в уравнениях связи должно быть учтено влияние тех элементов, суммарный вклад которых вносит погрешность в определение содержания аналита, превосходящее значение допустимого отклонения. В работе [4] предложены способы построения таких уравнения связи с минимальным числом учитываемых членов, поскольку превышение числа учитываемых членов сверх необходимых приводит к увеличению погрешности результатов.

Построение уравнений связи способом теоретических поправок на основе оценки максимального отклонения

В уравнениях способа теоретических поправок член $K_j(C_j - C_j^{st})$ устраняет погрешность, возникающую в связи с влиянием элемента j . Если максимальное значение величины $I_i \left(\frac{C_j}{I_i} \right)^{st} K_j(C_j - C_j^{st})$ превосходит значение допустимого отклонения, этот элемент j следует учитывать в уравнении связи. При анализе материалов с широким диапазоном изменения содержаний определяемых элементов целесообразно

использовать в качестве критерия минимального значения $\Delta_{ir}^g = \frac{\Delta_{ir}^{don}}{C_i}$ (относительного допустимого отклонения), соответствующего максимальному содержанию определяемого элемента, обеспечивает необходимую точность для всего диапазона содержаний.

Практическое применение уравнений СТП делает актуальным вопрос о выборе минимального числа членов, необходимого и достаточного для обеспечения требуемой точности анализа.

Для проверки необходимости учёта поглощения матрицей флуоресцентного излучения используется неравенство:

$$\frac{\Delta_{ir}^g}{1 + \Delta_{ir}^g} \geq \sum |k_{ij} \Delta C_j|^{max}.$$

Предложенные неравенства позволяют построить теоретические уравнения связи (для традиционного способа и для способа с отдельным учётом влияющих факторов), достаточные для получения регламентированного значения допустимых отклонений [4].

Построение уравнений связи способом множественной регрессии на основе оценки ожидаемой погрешности анализа

Оценку межэлементных влияний, которые необходимо учитывать в уравнениях связи способом множественной регрессии (СМР), можно проводить по формулам для расчета ожидаемого стандартного отклонения по линейной градуировочной зависимости σ_{j0} [3]:

$$\sigma_{j0} = C_{i0} \sqrt{\sum K_{ij}^2 D_j}.$$

Используя выражение для σ_{j0} можно оценить максимально возможное отклонение результатов измерения отдельной пробы от действительного значения при расчёте без коррекций на взаимное влияние по линейному графику

$$\varepsilon_i = C_i^{st} \left(\sum |K_{ij} \Delta_j| \right)$$

где $\Delta_j = \max\{C_j - C_j^{st}\}$.

Выбор уравнения связи при использовании теоретических коэффициентов влияния сводится к определению минимального числа влияющих элементов, при учёте которых максимально возможное отклонение ε_i не превосходит допустимого отклонения Δ_i^{don} . Для этого определяют элементы j , вклад которых не приводит к превышению допуска; после чего суммируют по j члены $|K_{ij} \Delta_j|$, начиная с минимального по значению. Все l суммируемые члены незначимы, если

$$\sum_{j=1}^l |K_{ij} \Delta_j| \leq \frac{\Delta_i^{don}}{C_i^{st}}.$$

Остальные $m-l$ элементы определяют вид уравнения связи для i -ого элемента [4].

ОЦЕНКА АНАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УРАВНЕНИЯХ СВЯЗИ

До выбора конкретного вида уравнения связи целесообразно провести исследование дифференциальной чувствительности для определяемого элемента в матрице с разными абсорбционными факторами P_i^H .

На рис. 3 представлена зависимость относительной интенсивности аналитической линии МоКа, рассчитанная по формуле [16]

$$J_{MoKa} = J_{MoKa0} \left(\frac{C_{Mo}}{C_{Mo} + P_{MoKa}^H (1 - C_{Mo})} \right)$$

в легком наполнителе 1 (вода, тетраборат лития $P_{MoKa}^{H_2O} < 1$), в нейтральном наполнителе 2 (кобальт $P_{MoKa}^{Co} \approx 1$) и в тяжелом наполнителе 3 (свинец $P_{MoKa}^{Pb} > 1$).

Качественно можно оценить, что наиболее благоприятные условия для определения молибдена в легком наполнителе при массовой доле молибдена до $\approx 10\%$, в тяжелом наполнителе свыше $\approx 80\%$, в нейтральном наполнителе условия для определения одинаковые во всём диапазоне изменения содержаний молибдена. По результатам количественной оценки следует, что дифференциальная чувствительность для аналитической линии МоКа (от 1 до 80%) в легком наполнителе меняется на 3 порядка, в нейтральном наполнителе меняется незначительно, в тяжелом наполнителе меняется более чем в 4 раза; абсорбционный фактор при изменении всего диапазона содержаний молибдена меняется незначительно.

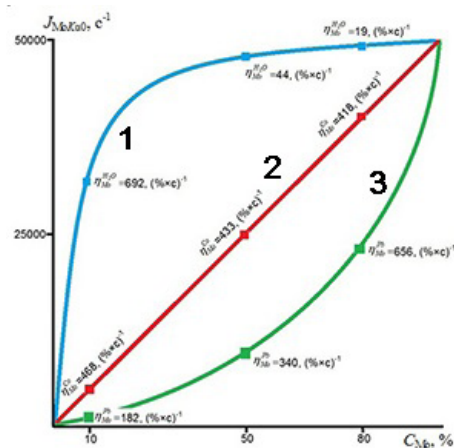


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности аналитической линии МоКа в легком наполнителе (1 - вода, тетраборат лития $P_{MoKa}^{H_2O} < 1$), в нейтральном наполнителе (2 - кобальт $P_{MoKa}^{Co} \approx 1$) и в тяжелом наполнителе (3 - свинец $P_{MoKa}^{Pb} > 1$)

Fig. 3. The dependence of the relative intensity of MoKa analytical line in light filler (1 - water, lithium tetraborate $P_{MoKa}^{H_2O} < 1$), neutral filler (2 - cobalt $P_{MoKa}^{Co} \approx 1$) and heavy filler (3 - lead $P_{MoKa}^{Pb} > 1$)

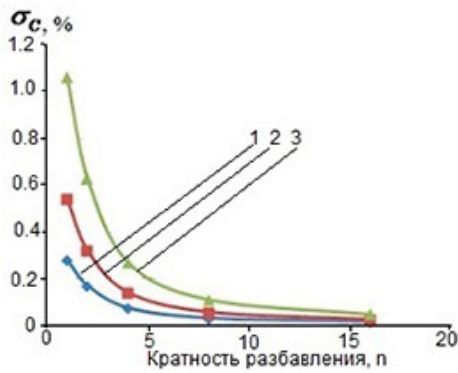


Рис. 4. Зависимость стандартного отклонения результата определения содержания железа в железорудном концентрате от предела основной аппаратурной погрешности ($1-A_0=0.25\%$, $2-A_0=0.50\%$, $3-A_0=1.0\%$) при разбавлении проб тетраборатом лития

Fig. 4. The dependence of the standard deviation of the result of determining iron content in iron ore concentrate on the limit of the main instrumental error ($1-A_0=0.25\%$, $2-A_0=0.50\%$, $3-A_0=1.0\%$) at diluting samples with lithium tetraborate

Для модельного образца железорудного концентрата (80 % Fe_3O_4 ; остальное MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO) рассчитаны стандартные отклонения результата определения Fe_3O_4 при разбавления исходной пробы тетраборатом лития в 2, 4, 8 и 16 раз при основной аппаратурной погрешности $A_0 = 0.25\%$, 0.5% , 1.0% . Среднее квадратическое отклонение результата определения содержания элемента σ_c заметно зависит от основной аппаратурной погрешности для неразбавленной пробы и плавно снижается

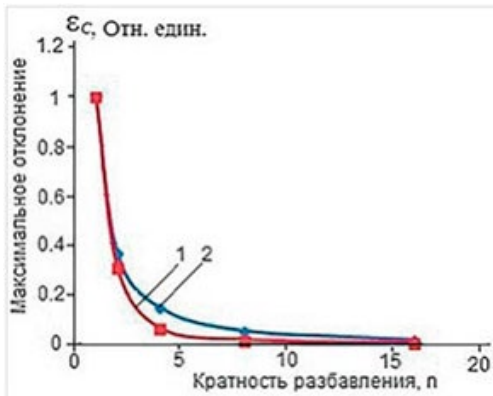


Рис. 5. Зависимость максимально возможного отклонения от опорного значения результата определения содержания железа в железорудном концентрате без учета межэлементных влияний от степени разбавления исходной пробы оксидом хрома (1) и тетраборатом лития (2)

Fig. 5. The dependence of the maximum possible deviation from the reference value of the result of determining iron content in iron ore concentrate without taking into account the mutual element influences on the degree of dilution of the initial sample with chromium oxide (1) and lithium tetraborate (2)

по мере разбавления пробы; для линии FeKa это проиллюстрировано на рис. 4; расчет проводили при времени экспозиции 10 с.

В ряде случаев нежелательно проводить коррекцию на межэлементные влияния; для одноканальных анализаторов это невозможно. В этом случае, если отклонение рассчитанного содержания отдельной пробы за счет межэлементных влияний от опорного значения содержания дает значения отклонений, превышающие допустимые, то возможно снижение значения отклонений за счет межэлементного влияния при разбавлении пробы. На рис. 5 приведена зависимость максимально возможного отклонения от опорного значения результата определения содержания железа в железорудном концентрате без учета межэлементных влияний от степени разбавления исходной пробы оксидом хрома и тетраборатом лития.

Возможность применения конкретного типа рентгеновского спектрометра для определения состава исследуемого материала может быть определена предлагаемым способом оценки метрологических характеристик количественного РФА. По результатам этих исследований можно принять решение о необходимости разбавления проб для повышения дифференциальной чувствительности, выбора спектрометра с удовлетворительной основной аппаратурной погрешностью или решить при какой экспозиции измерений можно получить требуемую статистическую погрешность измерений. Если такое решение принято, то необходимо вернуться к выбору аналитического прибора, провести расчет статистических характеристик анализируемого продукта и оценить ожидаемую погрешность с учетом разбавления проб.

УРАВНЕНИЯ СВЯЗИ

Основная расчетная формула

В программном обеспечении спектрометров используется основная расчетная формула общего вида:

$$C_i = \left(a_0 + \sum_j a_j I_j + I_i \sum_j a_{ij} I_j + \sum_j p_{ij} \frac{I_i}{I_{jp}} \right) \times \left[1 - \sum_j K_{ij} \times (C_j - C_j^{st}) \right],$$

где коэффициенты K_{ij} (теоретические коэффициенты влияния) учитывают различие поглощающих свойств пробы и стандарта для первичного (монокроматического) и флуоресцентного излучения; a_0 , a_j , a_{ij} и p_{ij} эмпирические коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов, C_i и C_j содержания определяемого и влияющих элементов, C_j^{st} содержания элементов в стандартном образце, для которого рассчитываются теоретические коэффициенты влияния. I_i и I_j - интенсивности аналитических линий определяемого и влияющих элементов; I_{jp} - интенсивность флуоресцентного или рассеянного излучения. Такое комбинированное уравнение позволяет реализовать способы множественной регрессии, стандарта-фона, отношения интенсив-

ностей и теоретических поправок. Эмпирические коэффициенты полиномиальной части формулы позволяют учесть приборные факторы (чувствительность, фон, наложение спектральных линий, нелинейность счетной характеристики), а также возможную неадекватность модели, связанную, например, с гетерогенностью исследуемого материала.

По результатам проведения градуировки, кроме погрешности градуировочного уравнения и отклонения рассчитанных содержаний градуировочных образцов от аттестованных значений, дополнительно рассчитывают дифференциальную чувствительность, предел обнаружения, значимость градуировочных коэффициентов (отношение значения коэффициента к погрешности его расчета).

Подготовка данных для выбора уравнений связи

Для выбора градуировочных уравнений на этапе до проведения экспериментальных измерений необходимо провести расчет интенсивностей аналитических линий с учетом наложения спектральных линий и аппаратного фона для выбранных градуировочных и проверочных образцов, если есть архивные данные аналитической лаборатории.

Выбор уравнений связи проводят по программе «СПЕКТРОСКАН-МАКС GV Демо», в которой моделируется процесс подготовки информации (режимы измерения, градуировочные и проверочные образцы – составы и прогнозируемые скорости счета) и моделируется процесс измерения образцов.

Уравнения связи способом множественной регрессии

Вид уравнения связи СМР определен на этапе оценки ожидаемой погрешности, и на этом этапе проводится проверка уравнения на градуировочных и проверочных образцах. На этом этапе возможно уточнение уравнений, в том числе опробование уравнений с использованием членов уравнения с отношением интенсивностей. В качестве члена уравнения I_p основной расчетной формулы чаще всего может быть использована интенсивность элемента основы материала; возможность использования интенсивности рассеянного излучения реализуется с экспериментальными интенсивностями.

Другой способ для построения уравнений в СМР был предложен в работе [17]. Алгоритм включения значимых членов уравнения может быть реализован при наличии большого числа градуировочных и проверочных образцов.

Уравнения связи способом теоретических поправок

Также, как и в СМР, вид уравнения связи СТП определен на этапе оценки ожидаемой погрешности, и на этом этапе проводится проверка уравнения на градуировочных и проверочных образцах, в том

числе и в части уточнения регрессионной части основной расчетной формулы.

Разработаны способы, позволяющие повысить точность уравнений СТП.

Эмпирические коэффициенты в теоретических уравнениях связи. Для повышения точности СТП основное внимание многочисленных исследователей было уделено уточнению вида теоретических уравнений связи, уточнению значений используемых фундаментальных физических параметров и оценки влияния неопределенности приборных характеристик на погрешность расчета интенсивностей и содержаний в способе фундаментальных параметров (СФП) и СТП. В работе [18] показано, что для выполнения высокоточного рентгенофлуоресцентного анализа СФП и СТП, кроме использования надежных значений констант взаимодействия излучения с веществом и адекватных уравнений, связывающих концентрации химических элементов с интенсивностями их аналитических линий, необходимо с достаточно высокой точностью знать основные характеристики спектрометра (это относится к параметрам рентгеновской трубки, спектру возбуждающего излучения, углом падения первичного и отбора вторичного излучения). Поскольку существует неопределенность условий возбуждения, то и теоретические коэффициенты рассчитываются с неконтролируемой погрешностью, что сказывается на увеличении погрешности градуировки и, соответственно, на погрешности результатов анализа. Возможность повышения надежности градуировочной характеристики за счет уточнения значений коэффициентов влияния была опробована на примере градуировки для хрома в легированных сталях комплектов ГСО ЛГ32в - ЛГ36в и ЛГ56 - ЛГ64, в которых массовая доля хрома изменяется от 10.13 (C_{\min}) до 26.9 % (C_{\max}). Уточнение значения коэффициентов проводили путём последовательного изменения значений коэффициентов на +/- 0.01 для каждого влияющего элемента до получения минимального значения погрешности градуировочной характеристики. Значения коэффициентов в варианте подбора существенно отличаются от теоретических коэффициентов влияния в стандартном варианте, что позволяет этот способ обозначить как «способ эмпирических коэффициентов влияния в теоретических уравнениях связи».

При определении хрома по линии CrKa в варианте стандартного способа расчета теоретических коэффициентов влияния стандартное отклонение градуировки составляет $\sigma = 0.30\%$; в варианте подбора коэффициентов влияния - $\sigma = 0.07\%$ [9].

Эффект снижения межэлементных влияний при использовании отношений интенсивностей аналитических линий в качестве градуировочной характеристики. Способ теоретических поправок применим и при использовании в качестве аналитической характеристики отношения интенсивностей

аналитических линий. В этом случае уравнение связи СТП принимает вид:

$$C_i = \left(a_0 + a_i \frac{I_i}{I_R} \right) \left[1 - \sum K_{i,j} (C_j - C_j^{st}) \right] = (a_0 + a_i R_i) \left[1 - \sum K_{i,j} (C_j - C_j^{st}) \right],$$

где $K_{i,j} = \frac{1}{R_i} \frac{\partial R_i}{\partial C_j}$.

При построении градуировочной характеристики для углеродистых и легированных сталей ГСО РГ24-РГ31 использование отношения интенсивностей ($I_{CrK\alpha}/I_{FeK\beta}$) позволяет снизить среднее квадратическое отклонение градуировочной характеристики для хрома σ_{ep} (в диапазоне содержаний от 0.0016 % до 3.06 %) без учёта межэлементных влияний с 0.045 % до 0.002 %. Положительные результаты применения этого уравнения также были получены при построении градуировочной характеристики для хрома (в диапазоне содержаний от 10.13 % до 26,9 %) в высоколегированных сталях (ГСО ЛГ32в - ЛГ36в и ЛГ56 - ЛГ64). Среднее квадратическое отклонение σ_{ep} линейной градуировочной зависимости для линии CrK α составляет 0.28 %; использование традиционного СТП позволяет снизить погрешность до значения 0.07 %. Среднее квадратическое отклонение σ_{ep} линейной градуировочной зависимости для характеристики $I_{CrK\alpha}/I_{FeK\beta}$ составляет 0.23 %; использование СТП с коэффициентами K_{Cr_j} позволяет снизить эту величину до значения 0.04 %.

Объяснить снижение σ_{ep} при использовании отношения интенсивностей для углеродистых и легированных сталей можно, если рассмотреть значения теоретических коэффициентов влияния K_{Cr_j} и K_{Cr_j} , вычисленные для линии $I_{CrK\alpha}$ и для аналитической характеристики $I_{CrK\alpha}/I_{FeK\beta}$. При переходе от интенсивностей линий к их отношениям значения теоретических коэффициентов влияния элементов, максимально влияющих на результаты определения хрома (титана, вольфрама и молибдена), снижались в 5, 10 и 10 раз соответственно, и стандартное отклонение градуировочного уравнения снижается практически до уровня стандартного отклонения счета импульсов. Значения теоретических коэффициентов влияния приведены в табл. 3.

Другой пример целесообразности использования отношения интенсивностей можно продемонстрировать при выборе уравнения связи для определения меди

в латунях. Известно, что на линию CuK α (β) сильное поглощающее действие оказывают Fe, Mn, Sn, Pb; аналогичное влияние эти элементы оказывают на линию ZnK α (β) из-за близости атомного номера элементов. Ожидается, что отношение интенсивностей аналитических линий $I_{CuK\beta}/I_{ZnK\alpha}$ будет меньше зависеть от влияния этих элементов. Действительно, расчет теоретических интенсивностей образцов с одинаковым содержанием меди и цинка, в которых меняется только содержания легирующих элементов (Fe, Mn, Sn, Pb, а также Ni, Al, Si, Sb), показал, что изменение аналитической характеристики $I_{CuK\beta}/I_{ZnK\alpha}$ в этих образцах в 25 раз меньше, чем изменение интенсивности линий CuK α (β). Это подтверждает эффект снижения влияния легирующих элементов на аналитическую характеристику $I_{CuK\beta}/I_{ZnK\alpha}$.

Учет влияния неопределяемых элементов.

Учет влияния m - l элементов не всегда может быть реализован при анализе: количество m - l элементов может быть велико при малом количестве градуировочных образцов; может потребоваться измерение интенсивностей (и, следовательно, градуировка) для элементов, определяемых с большой погрешностью, или не определяемых рентгенофлуоресцентным методом. Простой прием позволяет обойти эти трудности. В выражении $\sum |K_{ij} \Delta_j|$ величины K_{ij} могут быть переменными - рассчитанными относительно разных основ-наполнителей H . Действительно, если K_{ij} были рассчитаны при наполнителе $H1$ (K_{ij}^{H1}), то

$$K_{ij}^{H2} = K_{ij}^{H1} - K_{jH2}^{H1}$$

Эффективность такой замены была продемонстрирована при определении железа в аглорудах трех месторождений по единому графику. Для учета межэлементных влияний был применен СТП. В этих рудах потери при прокаливании (ППП) составляли от 0 до 15 %, и не учет влияния ППП ($K_{FeППП} \Delta_{ППП}$) вносил погрешность в определение железа: значение C_{Fe}^{st} ($K_{FeППП} \Delta_{ППП}$) доходило до 0.8 %. Чтобы избежать прямого определения ППП, связанного с потерей экспрессности, ППП принимается за наполнитель; при этом коэффициенты ($K_{ППП}$) для всех аналитических линий будут равны нулю.

Экспериментальную проверку способа проводили на стандартных образцах предприятия (СОП) аглоруд Лебединского, Стойлинского и Криворожского месторождений. СКО градуировочной зависимости для Fe_{общ} при коррекции способом теоретических

Таблица 3

Значения теоретических коэффициентов влияния, вычисленные для линии $I_{CrK\alpha}$ и для аналитической характеристики $I_{CrK\alpha}/I_{FeK\beta}$

Table 3

Values of theoretical influence coefficients calculated for $I_{CrK\alpha}$ line and for $I_{CrK\alpha}/I_{FeK\beta}$ analytical characteristic

Теоретические коэффициенты влияния	Влияющий элемент		
	Ti	Mo	W
$K_{Cr_j}, \%$	-3.11	-2.29	-2.46
$K_{Cr_j}^{Fe^j}, \%$	-0.65	-0.29	-0.27

поправок с ППП в качестве наполнителя составила 0.25 %; СКО градуировочной зависимости по линейному графику (без коррекций на ППП) составила 0.9 % [19].

Комбинированные уравнения связи. Проверка уравнений связи, в которых одновременно задействованы СМР, СТП и варианты отношения интенсивностей и эмпирические коэффициенты СТП, была проведена при разработке методики измерений (МИзм) железомарганцевых конкреций (ЖМК) [20]. Для построения градуировочных характеристик использовали комплекты стандартных образцов утверждённого типа (ГСО): пелагических осадочных отложений, основных горных пород, концентратов марганцево-рудных, руды железной, шлака конверторного, пылевыбросов электросталеплавильного и мартеновского производства (всего 14 образцов). Диапазон содержаний компонентов в ГСО значительно шире, чем в исследуемых образцах ЖМК (для оксидов фосфора, марганца и железа в 2-3 раза). Содержания компонентов в исследуемых образцах ЖМК находились в середине диапазона содержаний градуировочных образцов.

При выполнении градуировки одновременно с градуировочными образцами измеряли проверочные образцы (24 образца) – пробы ЖМК с многократными химическими и рентгеновскими (аттестованная МИзм на спектрометре ARL-9800) анализами. С применением основной расчетной формулы в стандартном варианте не было получено удовлетворительных результатов градуировки. Дополнение основной расчетной формулы вариантами отношения интенсивностей и уточнением теоретических коэффициентов влияния позволило получить удовлетворительные результаты градуировки и определения содержаний компонентов в проверочных образцах. Так, для оксидов фосфора, марганца и железа СКО градуировочного уравнения составило соответственно 0.15 %, 0.18 % и 0.09 %.

ГРАДУИРОВКА ПАРТИИ СПЕКТРОМЕТРОВ

В аналитических лабораториях часто возникает необходимость градуировки нескольких однотипных спектрометров для решения одинаковых аналитических задач; подобные задачи могут возникать и в приборостроительных фирмах, когда необходимо выпускать партии спектрометров, отградуированных под одинаковые аналитические задачи. При необходимости решения такой задачи с целью сокращения времени проведения работ градуировку проводят на одном спектрометре с применением корректировки дрейфа по двум контрольным образцам (КО) [9, 21], затем эту градуировку переносят на другие спектрометры с тождественными контрольными образцами.

Учёт дрейфа по двум контрольным образцам осуществляется по формуле:

$$I = R \frac{1 - R_0}{1 - R_T} + \frac{R_0 - R_T}{1 - R_T},$$

$$\text{где } R = \frac{I}{I_T^{p^2}}; R_0 = \frac{I_0^{p^1}}{I_0^{p^2}}; R_T = \frac{I_T^{p^1}}{I_T^{p^2}};$$

I – интенсивность спектральной линии образца, измеренная в режимах градуировки или анализа;

$I_0^{p^1}, I_0^{p^2}$ – опорные интенсивности двух (пары) КО, измеренные до начала градуировки в момент времени T_0 ;

$I_T^{p^1}, I_T^{p^2}$ – опорные интенсивности двух (пары) КО, измеренные в момент времени T .

Программно в качестве КО с индексом p^2 выбирают КО с большим значением I .

Для проверки такого подхода были проведены измерения на трех спектрометрах «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» с рентгеновскими трубками с разными анодами и выпущенными в разные годы (заводские номера: №431 (анод Ag), №510 (анод Mo), №1046 (анод Mo)). Вследствие этого спектрометры значительно отличались по аналитическим характеристикам. Для корректировки в качестве КО с индексом p^1 использовался ГСО РГ24 (нижние значения скоростей счета по всем элементам), в качестве КО с индексом p^2 использовали ГСО ЛРГ10 (верхние значения скоростей счета для ванадия, кобальта, ниобия, молибдена, вольфрама) и ГСО ЛРГ12 (верхние значения скоростей счета для титана, хрома, марганца, железа, никеля, меди). Отношения скоростей счета на аналитических линиях на выбранных парах КО, характеризующие изменения фона и чувствительности, изменялись в очень широких пределах - от 0.31 до 8,09.

Градуировку выполняли на спектрометре №431 по аттестованной МИзм углеродистых сталей; полученные градуировочные коэффициенты и КО использовали для определения содержаний в ГСО РГ24-РГ31 на двух других спектрометрах. Из среднего значения измеренных содержаний для каждого прибора вычитали аттестованное значение содержания элемента в ГСО и эту величину сравнивали с пределом погрешности результатов анализа Δ по ГОСТ 28033-89 (Рентгенофлуоресцентный анализ сталей) [14]. Воспроизводимость результатов измерений состава ГСО определяли как разность результатов анализа на разных спектрометрах; эту величину сравнивали с допустимым расхождением результатов первичного и повторного анализов d_s по ГОСТ 28033-89. Обработка результатов анализа углеродистых сталей на разных спектрометрах при использовании градуировки на одном из спектрометров показала эффективность применения корректировки дрейфа (значительное изменение аналитических характеристик спектрометров) по двум контрольным образцам и возможность использования градуировочных характеристик эталонного спектрометра для проведения анализа

Таблица 4

Сравнение результатов определения содержаний хрома и марганца в ГСО РГ30 на спектрометрах «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» №431 (анод Ag) и «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» №510 (анод Mo), выполненных по градуировке на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» №431 (анод Ag)

Table 4

Comparison of the results of determining chromium and manganese content in GSO RG30 on "SPECTROSCAN MAX-G" No. 431 (Ag anode) and "SPECTROSCAN MAX-G" No. 510 (Mo anode) spectrometers performed using the calibration on "SPECTROSCAN MAX-G" No. 431 spectrometer (Ag anode)

Аналит	$C_{рез-ан}$ 431	$C_{рез-ан}$ 510	$C_{атт}$	$\Delta C_{431-510}$	d_v ГОСТ	$\Delta_{510-Сатт}$	Δ ГОСТ
Cr	3.113	3.078	3.06	0.036	0.1	0.018	0.08
Mn	0.358	0.364	0.357	-0.006	0.025	0.007	0.02



Рис. 6. Обобщенная схема проведения работ

Fig. 6. Generalized scheme of the work

на других спектрометрах. Сравнение результатов анализа ГСО РГ30 для элементов Cr и Mn на спектрометрах «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» №431 (анод Ag) и «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» №510 (анод Mo) приведено в табл. 4.

Предлагаемый прием учета аппаратного дрейфа позволяет существенно сократить время градуировки партии рентгеновских спектрометров и обеспечивает необходимую точность определения элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОБОБЩЕННАЯ СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

Предложена схема разработки методики рентгенофлуоресцентного анализа, которая начинается с анализа базовой информации – анализируемый продукт и аналитический прибор. Для анализируемого продукта по архивным данным аналитической лаборатории рассчитывают статистические характеристики и определяют требования к точности определения содержания элементов. Для аналитического прибора – рентгеновского спектрометра определяют основные аналитические характеристики: основную аппаратную погрешность, скорости счета на одноэлементных контрольных образцах и контрастность для аналитических линий, рассчитанных, когда в

качестве фонового элемента выбирают элемент основы анализируемого продукта.

Работы выполняют на программных комплексах «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV Демо», «Прогноз интенсивностей» и «X-ENERGO».

Рассчитывают теоретические коэффициенты влияния и абсорбционные факторы. С применением этих коэффициентов, статистических характеристик анализируемого продукта и аналитических характеристик спектрометра рассчитывают характеристики анализа. На этом этапе при получении неудовлетворительных характеристик анализа необходимо вернуться к выбору аналитического прибора и/или провести расчет статистических характеристик анализируемого продукта с учетом разбавления проб. По алгоритмам ожидаемой погрешности определяют вид уравнений связи – значимые члены уравнения.

Формируют массивы градуировочных и проверочных образцов. Выбирают режимы измерений и рассчитывают «прогнозируемые экспериментальные интенсивности» для элементов в этих массивах.

Окончательный вид уравнений связи выбирается на этапе уравнения связи.

Обобщенная схема проведения работ представлена на рис. 6.

Предлагаемая схема проведения работ до проведения экспериментальных измерений позволяет существенно сократить время на разработку методики измерений, исключает аппаратные

погрешности, позволяет получить дополнительную информацию и опробовать несколько вариантов решения аналитической задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлинский Г.В., Величко Ю.И., Ревенко А.Г. Программа расчета интенсивностей аналитических линий рентгеновского спектра флуоресценции // Завод. лаб. 1977. Т. 43, № 4. С. 433-436.
2. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Развитие способа уравнений связи с теоретическими коэффициентами в рентгенофлуоресцентном анализе // Завод. лаб. Диагност. матер. 2008. Т. 74, № 3. С. 19-24.
3. Плотников Р.И., Смагунова А.Н., Ревенко А.Г. Сопоставление различных способов оценки взаимного влияния элементов в рентгеноспектральном анализе // Завод. лаб. 1974. Т. 40, № 6. С. 671-673.
4. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Способы построения уравнений связи в количественном рентгенофлуоресцентном анализе на основе теоретических коэффициентов влияния // Завод. лаб. Диагност. матер. 2009. Т. 75, № 7. С. 16-20.
5. Обобщенная схема разработки методики рентгеноспектрального анализа /А.Н. Смагунова [и др.] // Завод. лаб. 1974. Т. 40, № 12. С. 1461-1465.
6. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Основные метрологические характеристики рентгеновских спектрометров и их связь с воспроизводимостью анализа // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение. 1982. Вып. 28. С. 3-8.
7. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Токтарева Е.Г. Инструментальная погрешность рентгеноспектрального анализа продуктов черной металлургии // Завод. лаб. 1982. Т. 48, № 12. С. 26-28.
8. Плотников Р.И., Савельев С.К., Федоров С.И. Моделирование энергодисперсионного рентгеновского спектрометра в вычислительной среде X-ENERGO // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78, № 1. С. 174-176.
9. Анализ сталей и сплавов на рентгеновских спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН-МАКС» /С.Л. Дудик [и др.] // Завод. лаб. Диагност. матер. 2014. Т. 80, № 1. С. 19-26.
10. [Электронный ресурс]:<https://spectronxray.ru/> сайт НПО «Спектрон» (дата обращения декабрь 2023).
11. ГОСТ 24745-81. Аппараты рентгеновские аналитические. Общие технические условия. М., 1981. 18 с.
12. ГОСТ 16865-79. Основные параметры и характеристики аппаратов для рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов. Термины и определения. М., 1979. 11 с.
13. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентное определение легирующих и примесных элементов в гомогенных материалах при отсутствии адекватных градуировочных образцов // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 236-242.
14. ГОСТ 28033-89. Сталь. Метод рентгенофлуоресцентного анализа. М., 1989. 10 с.
15. ГОСТ 11739.13-98. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения меди. Атомно-абсорбционный метод определения меди. М., 1998. 11 с.
16. Калинин Б.Д., Савельев С.К., Сергеев Ю.И. Априорная оценка метрологических характеристик рентгенофлуоресцентных определений содержания элементов и снижения величин межэлементных влияний при разбавлении проб // Аналитика и контроль. 2020. Т. 24, № 1. С. 6-14.

17. Сербин А.Я., Плотников Р.И. Применение ступенчатого метода поиска оптимальных форм регрессионных уравнений в рентгеноспектральном анализе // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение. 1974. Вып. 17. С. 151-155.
18. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Сергеев Ю.И. Влияние неопределенности условий возбуждения на погрешность способа фундаментальных параметров в рентгенофлуоресцентном анализе // Завод. лаб. Диагност. матер. 2010. Т. 75, № 8. С. 15-17.
19. К методу теоретических поправок в рентгеноспектральном анализе при наличии неопределяемых компонентов /Калинин Б.Д. и [др.] // Завод. лаб. 1981. Т. 47, № 6. С. 39-40.
20. Калинин Б.Д., Смыслов А.А. Рентгенофлуоресцентное определение основных порообразующих компонентов железомарганцевых конкреций // Завод. лаб. Диагност. матер. 2006. Т. 72, № 6. С. 29-32.
21. Горский Ю.И., Плотников Р.И. Статистическая погрешность корректировки интенсивностей в рентгеноспектральном анализе при учете аппаратурного дрейфа по контрольным образцам // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение. 1981. Вып. 25. С. 202-204.

REFERENCES

1. Pavlinsky G.V., Velichko Y.I., Revenko A.G. [Program for calculating the intensity of analytical lines of the X-ray spectrum fluorescence]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 1977, vol. 43, no. 4, pp. 433-436 (in Russian).
2. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [Development of the way of equations of communication with theoretical coefficients in X-ray fluorescent analysis]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2008, vol. 74, no. 3, pp. 19-24 (in Russian).
3. Plotnikov R.I., Smagunova A.N., Revenko A.G. [Comparison of different methods for estimating the mutual influence of elements in X-ray spectral analysis]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 1974, vol. 40, no. 6, pp. 671-673 (in Russian).
4. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [Methods for constructing the constraint equations in quantitative X-ray fluorescence analysis on the basis of theoretical influence coefficients]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2009, vol. 75, no. 7, pp. 16-20 (in Russian).
5. Smagunova A.N., Losev N.F., Revenko A.G., Mezhevich A.N. [Generalized scheme for the development of an X-ray spectral analysis technique]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 1974, vol. 40, no. 12, pp. 1461-1465 (in Russian).
6. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [The main metrological characteristics of X-ray spectrometers and their connection with the reproducibility of analysis]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza [Equipment and methods of X-ray analysis]*. L., Mechanical Engineering Publ., 1982, vol. 28, pp. 3-8 (in Russian).
7. Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Toktareva E.G. [Instrumental error of X-ray spectral analysis of steel products]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 1982, vol. 48, no.12, pp. 26-28 (in Russian).
8. Plotnikov R.I., Savelev S.K., Fedorov S.I. [Simulation of energy dispersive X-ray spectrometer in a computing environment

- X-ENERGO]. *Optika i spektroskopiya [Optics and Spectroscopy]*, 1995, vol.78, no. 1, pp. 174-176 (in Russian).
9. Dudik S.L., Kalinin B.D., Rudnev A.V., Sergeev Yu.I. [Analysis of steels and alloys on X-ray spectrometers of the SPECTROSCAN-MAKS series]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2014, vol. 80, no. 1, pp. 19-26 (in Russian).
10. *Sait NPO «Spektron» [The website of the NGO "Spectron"]*. Available at: <https://spektronxray.ru/> (accessed December 2023) (in Russian).
11. GOST 24745-81 *Apparaty rentgenovskie analiticheskie. Obshchie tekhnicheskie usloviya [State Standard 24745-81. X-ray analytical devices. General specification]*. Moscow, Standartinform Publ., 1981. 18 p. (in Russian).
12. GOST 16865-79. *Osnovnye parametry i harakteristiki apparatov dlya rentgenostrukturnogo i rentgenospektral'nogo analizov. Terminy i opredeleniya. [State Standard 16865-79. Main parameters and characteristics of devices for X-ray diffraction and X-ray spectral analysis. Terms and definitions]*. Moscow, Standartinform Publ., 1979. 11 p. (in Russian).
13. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [X-ray fluorescence determination of alloying and impurity elements in homogeneous materials in the absence of adequate calibration samples]. *Analitika i kontrol [Analytics and control]*, 2010, vol. 14, no. 4, pp. 236-242 (in Russian).
14. GOST 28033-89. *Stal'. Metod rentgenofluorescentnogo analiza [State Standard 28033-89. Steel. X-ray fluorescence analysis method]*. Moscow, Standartinform Publ., 1989. 10 p. (in Russian).
15. GOST 11739.13-98. *Splavy alyuminievye litejnye i deformiruemye. Metody opredeleniya medi. Atomno-absorbcionnyj metod opredeleniya medi [State Standard 11739.13-98. Aluminum casting and wrought alloys. Copper determination methods. atomic absorption method for copper determination]*. Moscow, Standartinform Publ., 1998. 11 p. (in Russian).
16. Kalinin B.D., Savelyev S.K., Sergeev Yu.I. [A priori evaluation of metrological characteristics of X-ray fluorescence determinations of element content and reduction of interelement influences during sample dilution]. *Analitika i kontrol [Analytics and control]*, 2020, vol. 24, no. 1, pp. 6-14. doi: 10.15826/analitika.2020.24.1.006 (in Russian).
17. Serbin A.Y., Plotnikov R.I. [Application of step-by-step method of finding optimal forms of regression equations in X-ray spectral analysis]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza [Equipment and methods of X-ray analysis]*. L., Mechanical Engineering Publ., 1974, vol. 17, pp. 151-155 (in Russian).
18. Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Sergeev Yu.I. [Influence of uncertainty of excitation conditions on the error of the method of fundamental parameters in X-ray fluorescence analysis]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2010, vol. 75, no. 8, pp. 15-17 (in Russian).
19. Kalinin B.D., Panasyuk V.A., Plotnikov R.I., Toktareva E.G., Fedorova P.M., Shamray Z.Ya. [On the method of theoretical corrections in X-ray spectral analysis in the presence of undetectable components]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*. 1981, vol. 47, no. 6, pp. 39-40 (in Russian).
20. Kalinin B.D., Smyslov A.A. [X-ray fluorescence determination of the main rock-forming components of ferromanganese nodules]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2006, vol. 72, no. 6, pp. 29-32 (in Russian).
21. Gorsky Yu.I., Plotnikov R.I. [Statistical error of intensity correction in X-ray spectral analysis when taking into account instrumental drift on control samples]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza [Equipment and methods of X-ray analysis]*. L., Mechanical Engineering Publ., 1981, vol. 25, pp. 202-204 (in Russian).