

Сопоставление способов подготовки проб и коррекции матричных эффектов для рентгенофлуоресцентного определения общего железа и породообразующих элементов в железных рудах

***В.М. Чубаров¹, Е.И. Борхонова², А.А. Амосова¹**

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А

²Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1

*Адрес для переписки: Чубаров Виктор Маратович, E-mail: chubarov@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 24 марта 2020 г., после исправления – 05 мая 2020 г.

Генезис месторождений определяет широкие вариации минерального и химического состава железных руд. При их изучении необходимо определение содержания не только основного рудного элемента (Fe), но также основных породообразующих элементов, особенно тех, присутствие которых влияет на качество получаемого из руды продукта (например, P и Mn). При определении Fe, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti и Mn в железных рудах методом волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа сопоставлены два распространенных способа подготовки проб: прессование порошковых образцов на подложке из борной кислоты и гомогенизация прокаленного образца сплавлением с тетраборатом лития. Для каждого способа проведены оценки повторяемости измерения интенсивности аналитических линий, получены градуировочные уравнения с использованием стандартных образцов железных руд различных типов, применены два метода коррекции матричных эффектов (теоретический и эмпирический). Образцы железных руд месторождений Коршуновское, Рудногорское и Татьянинское Ангарской рудной провинции (север Иркутской области и юго-восток Красноярского края) были проанализированы аттестованными методиками атомно-абсорбционного и спектрофотометрического анализа, полученные результаты были сопоставлены с результатами рентгенофлуоресцентного анализа. При определении основного рудного элемента (Fe) и некоторых породообразующих элементов (Mg, Al, Si, P) способ сплавления обеспечивает меньшую погрешность, однако при определении Ca, Ti и Mn оба способа могут быть использованы. Выбор способа подготовки проб при волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе железных руд должен проводиться исходя из целесообразности финансовых и трудовых затрат и необходимой точности анализа.

Ключевые слова: волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ, железные руды, породообразующие элементы, боратные стекла, коррекция матричных эффектов.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2020, vol. 24, no. 2, pp. 107-113

DOI: 10.15826/analitika.2020.24.2.005

Comparison of sample preparation techniques and matrix effects correction methods for X-ray fluorescence determination of total iron and rock-forming elements in iron ores

***Victor M. Chubarov¹, Elena I. Borkhonova², Alena A. Amosova¹**

¹Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS,
1A Favorsky st., Irkutsk 664033, Russian Federation

²Irkutsk State University, 1 Karl Marx st., Irkutsk 664003, Russian Federation

Corresponding author: Victor M. Chubarov, E-mail: chubarov@igc.irk.ru

Submitted 24 March 2020, received in revised form 05 May 2020

The genesis of deposits determines wide variations in the mineral and chemical composition of iron ores. It is necessary to determine the content of not only the main ore element (Fe), but also the main rock-forming elements, especially those that affect the quality of the product obtained from the ore (for example, P and Mn). When determining Fe, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, and Mn in iron ores by wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis, two common sample preparation techniques were compared: pressing powder samples on a boric acid substrate and homogenization of calcined sample by fusion with lithium tetraborate. For each method, the repeatability of the measurement of analytical lines was evaluated, calibration equations were constructed using certified reference materials of iron ores of various types and two methods for matrix effects correction (fundamental parameters and empirical intensities) were compared. Iron ores samples from the Korshunovskoye, Rudnogorskoye and Tatyanskiy deposits of the Angarsk ore province (north of the Irkutsk region and southeast of the Krasnoyarsk Krai) were analyzed by the certified atomic absorption and spectrophotometric techniques, and the results were compared with those obtained by X-ray fluorescence analysis. For the main ore element (Fe) and some rock-forming elements (Mg, Al, Si, P) determination, the fusion technique provided a smaller error, however, both techniques could be used to determine Ca, Ti, and Mn. The choice of the sample preparation technique for wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis of iron ores should be based on the appropriateness of the financial and labor costs and the necessary accuracy of the analysis.

Keywords: wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis, iron ores, rock-forming elements, borate glasses, matrix effects correction

ВВЕДЕНИЕ

Минеральное сырье является сложным объектом для элементного анализа, поскольку генезис месторождений от кристаллизации из расплавов до формирования руд определяет широкие вариации их минерального (фазового) и химического состава. Рудные минералы, несущие извлекаемое железо, обычно находятся в смеси с другими минералами (силикаты, глина, известняк), поэтому при изучении железорудных месторождений важно определение содержания как основного рудного элемента (Fe), так и других породообразующих элементов, особенно тех, присутствие которых влияет на качество получаемого из руды продукта. В частности, фосфор увеличивает хладноломкость сталей, а марганец, напротив, повышает металлургическую ценность железных руд, позволяя получать природно-легированные чугуны и стали. При классическом силикатном анализе железных руд применяют преимущественно методы спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии и атомно-эмиссионной пламенной фотометрии [1-3], которые включают сравнительно длительный и трудоемкий этап кислотного разложения проб. Для анализа железных руд используют также физические методы, такие как спектрометрия лазерной искры [4], оптическая эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой [5, 6] и нейтронно-активационный анализ [7].

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) получил распространение при определении элементов в различных типах руд и продуктах их переработки на обогатительных фабриках и в исследовательских лабораториях благодаря своей высокой экспрессности и производительности [8-15]. Железные руды содержат минералы разнообразного состава и требуют специального подхода, как на этапе подготовки проб, так и на этапе построения градуировочных уравнений. Химический состав стандартных образцов не всегда охватывает необходимые диапазоны содержания определяемых и матричных элементов, поэтому требуется коррекция матричных эффектов с помощью

уравнений связи [16-19]. Для подготовки проб к РФА используются различные способы, однако ни один из них не является универсальным для определения элементов в широких диапазонах содержаний. Способ прессования обеспечивает высокие интенсивности аналитических линий и прост в исполнении [8-13], однако аналитический сигнал, полученный от порошкового образца подвержен влиянию эффекта микроабсорбционной неоднородности [19-21], минимизация которого возможна при стабилизации размера частиц, что требует дополнительных затрат. Способ сплавления с флюсом, как правило, обеспечивает более высокую точность определения макрокомпонентов [14, 15, 22, 23] однако при РФА руд используют сравнительно высокие степени разбавления пробы флюсом, которые часто ограничивают возможность определения микроэлементов с содержаниями ниже 0.1 % мас. Недостатками способа сплавления является трудность гомогенизации тугоплавких минералов (например, хромитов) и возможные потери некоторых элементов. Кроме того, образцы, содержащие более 50 % мас. железа, не всегда поддаются полной гомогенизации сплавлением с боратами лития. В данной работе сопоставлены погрешности определения железа и породообразующих элементов в железных рудах при использовании двух широко распространенных способов подготовки проб при РФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

Для исследования были отобраны образцы железных руд из месторождений Коршуновское, Рудногорское и Татьянинское Ангарской рудной провинции (север Иркутской области и юго-восток Красноярского края), для которых характерны значительные изоморфные примеси Al, Si и Ca, влияющие на качество руд [24, 25]. Основными рудными минералами по данным метода рентгеновской порошковой дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3 являются магнетит и гематит; также при-

Таблица 1

Условия измерения аналитических линий

Table 1

Analytical lines measurement conditions

Аналитическая линия	Напряжение, кВ/ Сила тока, мА	Кристалл/ Коллиматор	Детектор
MgK α	30 / 80	OVO-55 / 0.46°	FC
AlK α , SiK α , PK α , SK α , CaK α	30 / 80	PET / 0.46°	FC
TiK α , BaL α	50 / 40	LiF(200) / 0.23°	FC
CrK α , MnK α , FeK α	50 / 40	LiF(200) / 0.23°	SD

существуют сидерит, каолинит, хлорит и пирит [12]. Элементный состав образцов был определен с помощью аттестованных методик атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрии (методики НСАМ 138-Х и 172-С).

Для построения градуировочных уравнений использовали стандартные образцы железных, хромовых и титановых руд: Зд-1 (Бронницкая геолого-геохимическая экспедиция), ОСО 181-89, ОСО 183-89, ОСО 184-89, 5403-90 (ТОО «Центргеоланалит», г. Караганда, Республика Казахстан), СО-20, СО-24 (Западно-Сибирский испытательный центр, г. Новокузнецк), ТТН, ННН, ТiН (Монгольская геологическая лаборатория, г. Улан-Батор, Монголия), Р7г, Р9б, Р27, Р31, Р39 (Институт стандартных образцов, г. Екатеринбург) и НФС-28 (Всероссийский институт минерального сырья, г. Москва).

Подготовка проб к анализу

Исследуемые образцы железных руд были измельчены и истерты в шаровой мельнице стальными шарами до достижения размера частиц менее 75 мкм. Стандартные образцы представляли собой порошки со средним размером частиц менее 50 мкм и дополнительно не истерались. Как стандартные, так и исследуемые образцы предварительно сушили в течение двух часов при температуре 105 °С. Потери массы варьировали от 0.30 до 2.61 % мас. и обусловлены в основном присутствием гигроскопической влаги. Часть высушенного образца прессовали с помощью полуавтоматического пресса под усилием 10 тонн на подложке из борной кислоты в таблетку диаметром 30 мм. Другую часть прокаливали в муфельной печи при температуре 950 °С в течение четырех часов для окисления железа и других компонентов пробы, а также удаления или модификации компонентов, нежелательных для платиновой посуды, используемой при сплавлении. Навеску 0.25 г прокаленного образца смешивали с 7.5 г высушенного при 600 °С тетрабората лития и добавляли 10 капель 4 % раствора LiBr. Полученную смесь сплавляли в платиновых тиглях в электропечи TheOX (Claisse, Канада) при температуре 1050 °С в течение 9 минут, затем расплав остывал до комнатной температуры, после чего его снова сплавляли в течение 13 минут. Затем расплав выливали на платиновую подложку и остывали до комнатной температуры, в результате чего были получены стеклянные диски диаметром 32 мм.

Аппаратура и условия измерения

Для проведения РФА использовали последовательный волнодисперсионный спектрометр S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия), оснащенный рентгенооптической схемой по Соллеру и рентгеновской трубкой с Rh анодом. Для учета матричных эффектов измеряли также интенсивности линий элементов, содержание которых в градуировочных образцах превышало 1 % мас., а именно Cr (до 38 % мас.), S (до 29 % мас.) и Ba (до 5 % мас.). В табл. 1 приведены условия измерения интенсивности аналитических линий: напряжение рентгеновской трубки, ток, кристалл-монохроматор (фторид лития LiF, пентаэритритол PET, синтетический многослойный кристалл OVO-55), коллиматор и счетчик, регистрирующий излучение (SD – сцинтилляционный детектор, FC – проточно-пропорциональный счетчик). Экспозицию измерений линий выбирали таким образом, чтобы обеспечить статистическую погрешность на уровне менее 0.3 % при измерении интенсивности линии основного рудного элемента (Fe) и менее 1 % при измерении интенсивностей линий других определяемых элементов. Общая экспозиция измерения аналитических линий при анализе сплавленных стекол составила 12 минут, при анализе прессованных таблеток – 7 минут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка погрешности пробоподготовки и измерения

Для оценки погрешности измерения интенсивностей аналитических линий были выбраны 5 образцов руд. Из каждой пробы приготовили по 4 прессованные таблетки и 4 сплавленных диска, каждый из которых анализировали 5 раз с интервалом в 1 час. Рассчитали суммарные коэффициенты вариации (V_{Σ}), характеризующие погрешность измерения интенсивностей аналитических линий, включающую в себя погрешности установки образцов в спектрометр, измерения скорости счета, качества поверхности стекла и таблетки, взятия навесок. В табл. 2 приведены диапазоны содержаний определяемых элементов в исследуемых образцах и значения V_{Σ} для каждого способа пробоподготовки. Поскольку содержание Ti варьировало более чем

Таблица 2

Оценка погрешности пробоподготовки и измерения

Table 2

Estimation of the sample preparation and measurement errors

Элемент	Диапазон содержания, % мас.	V_{Σ} , %	
		Способ сплавления	Способ прессования
Mg	2.05-4.10	0.96	1.27
Al	0.89-1.98	1.43	1.44
Si	0.71-3.43	2.00	1.98
P	0.08-0.48	1.94	0.92
Ca	0.22-1.3	1.02	0.68
Ti	0.01-0.03	22.8	9.18
	0.10-0.16	1.99	1.11
Mn	0.10-0.28	1.48	0.70
Fe	51.72-64.41	0.70	0.71

на порядок, было выделено два диапазона его содержания.

Как следует из данных табл. 2, оба способа пробоподготовки обеспечивают значения V_{Σ} менее 1 % при измерении интенсивности линии основного рудного элемента (Fe) и менее 2 % для других порообразующих элементов, за исключением Ti в диапазоне содержания 0.01-0.02 % мас. При измерении низких интенсивностей линии Ti способ прессования позволил более чем в 2 раза снизить значение V_{Σ} благодаря более высокой чувствительности по сравнению со способом сплавления. Для элементов с содержанием до 1.5 % мас. (P, Ca, Ti, Mn) способ прессования обеспечивал в 1.5-2 раза меньшие значения V_{Σ} , в то время как для элементов, содержание которых в среднем превышало 1.5 % мас. (Mg, Al, Si), значения V_{Σ} были сопоставимы для обоих способов пробоподготовки.

Стандартные отклонения градуировочных уравнений

Standard deviation values of calibration curves

Компонент	Диапазон содержания, % мас.	Способ сплавления				Способ прессования			
		$S_0^{б/к}$	S_0^{VA}	S_0^{Fe}	$S_0^{мин}$ влияющие элементы	$S_0^{б/к}$	S_0^{VA}	S_0^{Fe}	$S_0^{мин}$ влияющие элементы
MgO	0.02-18.70	0.09	0.09	0.09	0.08 Mn, Ca	0.94	1.18	0.67	0.20 Al, Si
Al ₂ O ₃	0.33-10.35	0.25	0.23	0.22	0.14 Si, Ca, Mn	1.35	1.45	1.12	0.45 Mg, Si, Cr
SiO ₂	0.58-49.10	0.71	0.47	0.37	0.27 Fe, Ca	2.48	2.74	2.23	1.34 Fe, Mg
P ₂ O ₅	0.01-2.59	0.01	0.01	0.01	0.01 Si, Ti, Fe	0.05	0.05	0.05	0.02 Ti, Si
CaO	0.07-14.67	0.12	0.12	0.11	0.07 Mg, Si, Mn	0.24	0.18	0.24	0.12 Mg, Si
TiO ₂	0.05-56.50	0.06	0.06	0.03	0.01 Al, Si, Fe	0.05	0.02	0.04	0.02 Ca, Fe
MnO	0.06-2.00	0.02	0.02	0.01	0.01 Fe	0.06	0.05	0.04	0.01 Mg, Si, Fe
Fe ^{общ}	9.67-68.24	2.2	2.2	-	1.7 Mg Al	8.9	2.2	-	6.33 Mn, Ti S

Получение градуировочных уравнений

В качестве градуировочных функций рассматривали различные виды уравнений в рамках программного обеспечения спектрометра SPECTRAplus: способ полуэмпирических уравнений связи (опция «variable alphas») и коррекция с использованием эмпирических коэффициентов. Способ теоретической коррекции требует полной информации о составе образцов, близкой к 100 %, и может быть менее точен, чем способ эмпирической коррекции. В качестве влияющих элементов был рассмотрен главный рудный элемент (Fe), а также элементы вмещающей породы, при этом число возможных влияющих элементов было ограничено тремя. Поскольку в градуировочной выборке присутствовали образцы с высоким содержанием Cr, учитывали спектральное наложение линий $CrK\beta_{1,3}$ на линию $MnK\alpha_{1,2}$.

В табл. 3 приведены диапазоны содержания определяемых элементов (общего железа и элементов вмещающей породы в пересчете на оксиды), а также значения стандартного отклонения, характеризующие расхождения между аттестованными содержаниями и содержаниями, рассчитанными с помощью градуировочных уравнений без коррекции матричных эффектов ($S_0^{б/к}$), при использовании теоретической коррекции (S_0^{VA}), эмпирической коррекции при определении порообразующих элементов с учетом влияния железа (S_0^{Fe}), а также в условиях поиска минимума значения стандартного отклонения ($S_0^{мин}$) с учетом влияния других элементов.

Из данных табл. 3 следует, что способ сплавления обеспечивает приемлемую точность определения макрокомпонентов без коррекции матричных эффектов, что соответствует литературным данным [19], однако поиск минимума значения величины S_0 позволяет повысить точность РФА. Использование

Таблица 3

Table 3

теоретической коррекции целесообразно только при определении железа из спрессованных таблеток, поскольку это позволяет снизить стандартное отклонение в 2-3 раза по сравнению с другими вариантами коррекции и достигнуть значения S_0 , сопоставимого со способом сплавления, в других случаях теоретическая коррекция не позволила достигнуть существенного уменьшения значений S_0 . Использование эмпирической коррекции только на интенсивность линий железа позволяет снизить значение S_0 при определении Si и Ti из сплавленных стекол, а также Mg, Al, Ti и Mn из спрессованных таблеток, однако наименьших значений удалось достигнуть при учете влияния других матричных элементов, из которых наиболее значимым оказалось влияние основного компонента вмещающей породы (Si). При анализе спрессованных таблеток влияние Cr при определении Al связано с замещением этих

элементов друг другом в некоторых минералах, а влияние S при определении Fe – с присутствием сульфидных минералов. Значения стандартного отклонения для сплавленных проб существенно (в 1.5-5 раз) меньше, чем для спрессованных проб при определении макрокомпонентов (Mg, Al, Si, Ca, Fe) и практически сопоставимы (0.01-0.02) при определении микроэлементов (P, Ti, Mn). Для выбранных для дальнейшего анализа уравнений (выделены в таблице 3 жирным шрифтом) значения множественных коэффициентов детерминации превышали 0.98.

Оценка правильности определений элементов в образцах железных руд

В табл. 4 для четырех образцов железных руд Ангарской железорудной провинции приведены результаты определения содержания элементов

Таблица 4

Оценка правильности результатов анализа

Table 4

Estimation of accuracy of analytical results

Образец	Компонент	$S_{хим}$, % мас.	Способ прессования			Способ сплавления		
			S^{PFA} , % мас.	Δ , % мас.	δ , % отн.	S^{PFA} , % мас.	Δ , % мас.	δ , % отн.
1	MgO	8.36 ± 0.39	11.28	2.92	34.9	8.78	0.42	5.0
	Al ₂ O ₃	3.65 ± 0.32	2.62	-1.03	-28.2	3.66	0.01	0.3
	SiO ₂	14.04 ± 0.43	10.14	-3.9	-27.8	13.94	-0.1	-0.7
	P ₂ O ₅	0.70 ± 0.07	0.90	0.2	28.6	0.77	0.07	10.0
	CaO	5.22 ± 0.28	4.74	-0.48	-9.2	4.89	-0.33	-6.3
	TiO ₂	0.23 ± 0.03	0.25	0.02	8.7	0.21	-0.02	-8.7
	MnO	0.03 ± 0.01	0.05	0.02	66.7	0.04	0.01	33.3
	Fe ₂ O ₃	62.87 ± 0.79	66.95	4.08	6.5	63.12	0.25	0.4
2	MgO	4.02 ± 0.26	3.70	-0.32	-8.0	4.15	0.13	3.2
	Al ₂ O ₃	3.04 ± 0.26	2.55	-0.49	-16.1	3.07	0.03	1.0
	SiO ₂	3.49 ± 0.24	2.45	-1.04	-29.8	3.32	-0.17	-4.9
	P ₂ O ₅	0.19 ± 0.03	0.24	0.05	26.3	0.18	-0.015	-7.9
	CaO	0.87 ± 0.10	0.86	-0.01	-1.1	0.89	0.02	2.3
	TiO ₂	0.02 ± 0.003	0.03	0.01	50.0	0.03	0.01	50.0
	MnO	0.15 ± 0.02	0.16	0.01	6.7	0.16	0.01	6.7
	Fe ₂ O ₃	88.44 ± 0.97	90.8	2.36	2.7	88.23	-0.21	-0.2
3	MgO	4.25 ± 0.28	5.52	1.27	29.9	4.39	0.14	3.3
	Al ₂ O ₃	3.08 ± 0.26	3.07	-0.01	-0.3	2.93	-0.15	-4.9
	SiO ₂	3.49 ± 0.24	3.05	-0.44	-12.6	3.15	-0.34	-9.7
	P ₂ O ₅	0.80 ± 0.05	1.03	0.23	28.8	0.83	0.03	3.7
	CaO	5.62 ± 0.29	5.55	-0.07	-1.2	5.43	-0.19	-3.4
	TiO ₂	0.04 ± 0.006	0.05	0.01	25.0	0.03	-0.01	-25.0
	MnO	0.28 ± 0.03	0.3	0.02	7.1	0.27	-0.01	-3.6
	Fe ₂ O ₃	79.01 ± 0.87	81.55	2.54	3.2	78.46	-0.55	-0.7
4	MgO	4.18 ± 0.27	3.26	-0.92	-22.0	4.34	0.16	3.8
	Al ₂ O ₃	4.37 ± 0.37	3.63	-0.74	-16.9	4.33	-0.04	-0.9
	SiO ₂	5.86 ± 0.29	6.02	0.16	2.7	5.93	0.07	1.2
	P ₂ O ₅	0.19 ± 0.03	0.24	0.05	26.3	0.18	-0.01	-5.3
	CaO	2.07 ± 0.14	1.88	-0.19	-9.2	1.99	-0.08	-3.9
	TiO ₂	0.19 ± 0.03	0.20	0.01	5.3	0.18	-0.01	-5.3
	MnO	0.26 ± 0.03	0.27	0.01	3.8	0.25	-0.01	-3.8
	Fe ₂ O ₃	82.29 ± 0.91	83.36	1.07	1.3	82.15	-0.14	-0.2

(в пересчете на оксиды), полученные с помощью аттестованных методик ($C^{хим}$), результаты рентгенофлуоресцентного определения ($C^{РФА}$) в спрессованных и сплавленных образцах, абсолютные (Δ) и относительные отклонения (δ) между результатами РФА и анализа методиками сравнения.

Как следует из данных табл. 4, наибольшие погрешности наблюдаются при определении низких содержаний TiO_2 и MnO (менее 0.1 % мас.) для обоих способов пробоподготовки. При определении Fe_2O_3 значение δ при анализе сплавленных образцов не превышало 0.7 % отн., таким образом, результаты РФА соответствуют третьей категории точности количественного химического анализа согласно ОСТ 41-08-212-04 [26], в то время как при анализе пресованных образцов значение δ достигало 6.5 % отн. При использовании способа сплавления значение δ не превышало 5 % отн. при определении MgO и Al_2O_3 и 10 % отн. при определении SiO_2 и P_2O_5 , в то время как при использовании способа прессования превышало 20 % отн., что соответствует только приближенно-количественному определению. При определении CaO , а также TiO_2 и MnO в содержаниях выше 0.1 % мас. оба способа обеспечивали сопоставимые значения δ , не превышающие 10 % отн.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление двух способов подготовки проб для рентгенофлуоресцентного анализа железных руд показало, что при определении главного рудного компонента (Fe), а также некоторых породообразующих элементов (Mg, Al, Si, P), содержания которых превышают 0.5 % мас., способ сплавления обеспечивает лучшую повторяемость и меньшие погрешности по сравнению со способом прессования, точность которого соответствует приближенно-количественному анализу. При определении Ca, Ti и Mn в содержаниях более 0.1 % мас. оба способа обеспечивают сопоставимые погрешности. При проведении РФА железных руд способ подготовки проб может быть выбран исходя из целесообразности затрат и необходимой точности анализа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках научного проекта № 18-33-20104.

ACKNOWLEDGEMENT

The research was performed using equipment of Isotope-geochemical research joint use center of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences' and funded by Russian Foundation for Fundamental Research according to the research project № 18-33-20104.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пономарев А.Н. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 414 с.
2. Chattopadhyay P., Datta P., Jouhari A.K. Analysis of sintered products of iron ore fines by flame atomic absorption spectrometry using a matrix modifier // Fresenius J. Anal. Chem. 2001. V. 369, № 5. P. 407-411.
3. Tomljanovic M., Grobensi Z. The analysis of iron ores by atomic absorption spectrometry after pressure decomposition with hydrofluoric acid in PFTE autoclave // At. Absorp. Newsletter. 1975. V. 14, № 3. P. 52-56.
4. Grant K.J., Paul G.L., O'Neill J.A. Quantitative elemental analysis of iron ore by laser-induced breakdown spectroscopy // Appl. Spectrosc. 1991. V. 45, № 4. P. 701-705.
5. ICP-OES Method for the Determination of Fe, Co, Mn, Cu, Pb, and Zn in Ore Samples From the Keban Region Using Experimental Design and Optimization Methodology / E.V. Oral [et al.] // Atom. Spectrosc. 2016. V. 37, № 4. P. 142-149.
6. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry to the analysis of iron ores / A.R. Date [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 1988. V. 3. P. 653-658.
7. Elemental analysis of two Egyptian iron ores and produced industrial iron samples by neutron activation analysis / A. Sroor [et al.] // Appl. Radiat. Isot. 2001. V. 54, № 1. P. 559-562.
8. Бахтиаров А.В., Савельев С.К. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2014. 132 с.
9. Бахтиаров А.В., Зайцев В.А., Макарова Т.А. Многоэлементный рентгеноспектральный анализ руд и продуктов их переработки по способу стандарта-фона с использованием модифицированного универсального // Ж. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 4, С. 395-401.
10. Непрерывный рентгенофлуоресцентный анализ железорудных смесей в производстве агломерата / Н.В. Алов [и др.] // Ж. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 2, С. 173-177.
11. Волков Н.В., Алов Н.В. Способ повышения точности непрерывного рентгенофлуоресцентного анализа железорудных смесей // Ж. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 7, С. 749-755.
12. Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л., Амиржанов А.А. Определение отношения $FeO/Fe_2O_3^{tot}$ в железных рудах по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13, № 3. С. 141-146.
13. Feret F. Routine analysis of iron ores by X-ray spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 1982. V. 37, № 4. P. 349-357.
14. Staats G. Production of reference material // Fresenius' Z. Anal. Chem. 1987. V. 327, № 7. P. 684-689.
15. Turmel S., Samson C. X-ray fluorescence analysis of iron ore concentrates // X-ray spectrom. 1984. V. 13, № 2. P. 87-90.
16. Молчанова Е.И., Смагунова А.Н., Щербаков И.В. Особенности матричной коррекции при рентгенофлуоресцентном анализе проб с широкими вариациями состава // Ж. аналит. химии. 2011. V. 66, № 9, P. 940-946.
17. X-ray-fluorescence analysis of rocks by the fundamental parameter method / V.P. Afonin [et al.] // X-ray spectrom. 1992. V. 21, № 2. P. 69-75.
18. Borkhodoev V.Y. Accuracy of the fundamental parameter method for x-ray fluorescence analysis of rocks // X-ray spectrom. 2002. V. 31, № 3. P. 209-218.
19. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1994. 264 с.
20. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 196 с.
21. Finkelshtein A.L., Brjansky N. Estimating particle size effects in X-ray fluorescence spectrometry // Nucl. Instrum. Meth. B. 2009. V. 267, № 14. P. 2437-2439.

22. LeHouillier R., Turmel S. Bead homogeneity in the fusion technique for x-ray spectrochemical analysis // *Anal. Chem.* 1974. V. 46, № 6. P. 734-736.
23. Борходоев В.Я., Пеньевский С.Д., Соцкая О.Т. Подготовка легированных стеклянных литий-боратных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород на плавильной установке Vulcan 4 // *Аналитика и контроль* 2013. Т. 17, № 2, С. 141-147.
24. Амиржанов А.А. Обогащенные Si, Ca, Al и Mg магнетиты из железорудных месторождений Ангарской провинции // *Записки Всероссийского Минералогического Общества.* 2000. № 1. С. 65-75.
25. Амиржанов А.А., Суворова Л.Ф. Особенности состава и генезис магнетита из железорудных месторождений Ангарской провинции // *Геология рудных месторождений.* 1999. Т. 41, № 2. С. 171-182.
26. ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М., 2005. 24 с.

REFERENCES

1. Ponomarev A.N. *Metody khimicheskogo analiza silikatnykh i karbonatnykh gornykh porod* [Chemical analysis methods for silicate and carbonate rocks]. Moscow: USSR Academy of Sciences Press. 1961. 414 p. (in Russian).
2. Chattopadhyay P., Datta P., Jouhari A.K. Analysis of sintered products of iron ore fines by flame atomic absorption spectrometry using a matrix modifier. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2001, vol. 369, no. 5, pp. 407-411. doi: 10.1007/s002160000647.
3. Tomljanovic M., Grobensi Z. The analysis of iron ores by atomic absorption spectrometry after pressure decomposition with hydrofluoric acid in PTFE autoclave. *Atomic Absorption Newsletter*, 1975, vol. 14, no. 3, pp. 52-56.
4. Grant K.J., Paul G.L., O'Neill J.A. Quantitative elemental analysis of iron ore by laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 1991, vol. 45, no. 4, pp. 701-705. doi: 10.1366/0003702914336949.
5. Oral E.V., Ziyadanogullari B., Aydin F., Dinc E., Ziyadanogullari R. ICP-OES Method for the Determination of Fe, Co, Mn, Cu, Pb, and Zn in Ore Samples From the Keban Region Using Experimental Design and Optimization Methodology. *Atomic Spectroscopy*, 2016, vol. 37, no. 4, pp. 142-149.
6. Date A.R., Cheung Y.Y., Stuart M.E., Xin-Hua J. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry to the analysis of iron ores. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1988, vol. 3, pp. 653-658. doi: 0.1039/JA9880300653.
7. Sroor A., Abdel-Basset N., Abdel-Haleem A.S., Hassan A.M. Elemental analysis of two Egyptian iron ores and produced industrial iron samples by neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, vol. 54, no. 1, pp. 559-562. doi: 10.1016/S0969-8043(00)00193-7.
8. Bakhtiarov A.V., Savel'ev S.K. *Rentgenofluorescentnyi analiz mineral'nogo syr'ia* [X-ray fluorescence analysis of mineral raw]. St. Petersburg: St. Petersburg University, 2014. 132 p. (in Russian).
9. Bakhtiarov A.V., Zaitsev V.A., Makarova T.A. Multielement X-ray fluorescence analysis of ores and products of their processing using the standard background method with a modified universal equation. *Journal of Analytical Chemistry*, 2007, vol. 62, no. 4, pp. 355-361. doi: 10.1134/S1061934807040107.
10. Alov N.V., Volkov A.I., Ushero A.I., Ishmet'ev E.N., Ushero E.V. Continuous X-ray Fluorescence Analysis of Iron Ore Mixtures in the Production of Agglomerate. *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, vol. 65, no. 2, pp. 169-173. doi: 10.1134/S1061934810020127.
11. Volkov N.V., Alov I.V. Method for Improving the Accuracy of Continuous X-ray Fluorescence Analysis of Iron Ore Mixtures. *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, vol. 65, no. 2, pp. 732-738. doi: 10.1134/S1061934810070129.
12. Chubarov V.M., Finkel'shtein A.L., Amirzhanov A.A. [X-ray fluorescence determination of FeO/Fe₂O₃ tot ratio in iron ores using K-series emission lines of X-ray fluorescence spectrum]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and Control], 2009, vol. 13, no. 3, pp. 141-146. (in Russian).
13. Feret F. Routine analysis of iron ores by X-ray spectrometry. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 1982, vol. 37, no. 4, pp. 349-357. doi: 10.1016/0584-8547(82)80072-4.
14. Staats G. Production of reference material. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 1987, vol. 327, no. 7, pp. 684-689. doi: 10.1007/BF00489162.
15. Turmel S., Samson C. X-ray fluorescence analysis of iron ore concentrates. *X-ray spectrometry*, 1984, vol. 13, no. 2, pp. 87-90. doi: 10.1002/xrs.1300130210.
16. Molchanova E.I., Smagunova A.N., Shcherbakov I.V. Specific features of matrix correction in the X-ray fluorescence analysis of samples of widely varied composition. *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 9, pp. 824-830. doi: 10.1134/S1061934811090103.
17. Afonin V.P., Finkelshtein A.L., Borkhodoev V.J., Gunicheva T.N. X-ray-fluorescence analysis of rocks by the fundamental parameter method. *X-ray spectrometry*, 1992, vol. 21, no. 2, pp. 69-75. doi: 10.1002/xrs.1300210205.
18. Borkhodoev V.Y. Accuracy of the fundamental parameter method for x-ray fluorescence analysis of rocks. *X-ray spectrometry*, 2002, vol. 31, no. 3, pp. 209-218. doi: 10.1002/xrs.528.
19. Revenko A.G. *Rentgenospektral'nyi fluoretsentnyi analiz prirodnykh materialov* [X-ray fluorescence analysis of natural materials]. Novosibirsk: VO «Nauka». Sibirskaiia izdatel'skaia firma, 1994. 264 p. (in Russian).
20. Losev N.F., Smagunova A.N. *Osnovy rentgenospektral'nogo fluoretsentnogo analiza* [Fundamentals of X-ray fluorescence analysis]. Moscow: Khimiya, 1982. 196 p. (in Russian).
21. Finkelshtein A.L., Brjansky N. Estimating particle size effects in X-ray fluorescence spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2009, vol. 267, no. 14, pp. 2437-2439. doi: 10.1016/j.nimb.2009.05.005.
22. LeHouillier R., Turmel S. Bead homogeneity in the fusion technique for x-ray spectrochemical analysis. *Analytical Chemistry*, 1974, vol. 46, no. 6, pp. 734-736. doi: 10.1021/ac60342a029.
23. Borkhodoev V.Ia., Pen'evskii S.D., Sotskaia O.T. [Vulcan 4 fused lithium-borax glass beads in XRF of rocks]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and Control], 2013. vol. 17, no. 2, pp. 141-147. doi: 10.15826/analitika.2013.17.2.002. (in Russian).
24. Amirzhanov A.A. [Enriched Si, Ca, Al, and Mg Magnetites from Iron Ore Deposits of the Angara Province]. *Zapiski Vserossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva* [Proceedings of the Russian Mineralogical Society], 2000. no. 1, pp. 65-75. (in Russian).
25. Amirzhanov A.A., Suворова L.F. Composition and Genesis of Magnetite from Iron Deposits of the Angara Province (Russia). *Geology of Ore Deposits*, 1999, vol. 41, no. 2, pp. 152-163.
26. ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М., 2005. 24 с. (in Russian).