

EDN: KIWVUK

УДК 543.427.4

X-Ray Fluorescence Determination of Major Elements in Powder Chromium Ore Samples Prepared as Pressed Pellets

Alexandr L. Finkel'shtein^{*a},
Valentina I. Sycheva^b, Victor M. Chubarov^a,
Ekaterina V. Kaneva^a and Vadim A. Pellinen^c
^aVinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS
Irkutsk, Russian Federation
^bIrkutsk State University
Irkutsk, Russian Federation
^cInstitute of the Earth's Crust, SB RAS
Irkutsk, Russian Federation

Received 14.04.2022, received in revised form 16.12.2022, accepted 27.01.2023

Abstract. X-ray fluorescence techniques is proposed for the determination of the main elements (Cr, Fe, Si, Al, Mg), as well as Mn and Ti, in powder samples of chromium ores. The measurements were carried out using wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometer S 4 Pioneer (Bruker AXS). Sample preparation included additional grinding of calibration and analyzed samples, which ensured a powder particle size of less than 50 μm . Pellets were prepared for measurements by pressing powders on a boric acid substrate. Additional grinding made it possible to reduce the influence of the granulometric composition of powders on the error in determining the main useful components: chromium and iron. The available in the software options of the spectrometer empirical Lucas-Tooth equation was used as a calibration function. Deviations between X-ray fluorescence and chemical analysis (photometry or atomic absorption spectrometry) results for four test samples were less than: 0.34 wt.% for Cr_2O_3 (in the range of 18–56 wt.%), 0.16 wt.% for Fe_2O_3 (in the range of 10–26 wt.%), 0.29 wt.% for Al_2O_3 (in the range of 5–20 wt.%), 0.013 wt.% for MnO (in the range of 0.1–0.2 wt.%), 0.03 wt.% for TiO_2 (in the range of 0.09–0.67 wt.%). For the MgO (in the range of 14–32 wt.%) and SiO_2 , (in the range of 2–22 wt.%), the error can be more than 1 wt.% that exceeds the allowable error for quantitative determination.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, chromite ore, sample preparation.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: finkel@igc.irk.ru

Acknowledgments. This work was performed by the governmental assignment by Projects 0284–2021–0005 using the equipment of «Isotope-geochemical Research» Joint Use Center of Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS.

Citation: Finkel'shtein, A.L., Sycheva V.I., Chubarov, V.M., Kaneva, E.V., Pellinen, V.A. X-ray fluorescence determination of major elements in powder chromium ore samples prepared as pressed pellets. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(1), 116–126. EDN: KIWWUK



Рентгенофлуоресцентное определение основных элементов хромовых руд в прессованных порошковых пробах

А.Л. Финкельштейн^{а*}, В.И. Сычева^б,
В.М. Чубаров^а, Е.В. Канева^а, В.А. Пеллинен^в

^аИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
Российская Федерация, Иркутск

^бИркутский государственный университет
Российская Федерация, Иркутск

^вИнститут земной коры СО РАН
Российская Федерация, Иркутск

Аннотация. Предложен способ рентгенофлуоресцентного определения основных элементов (Cr, Fe, Si, Al, Mg), а также Mn и Ti в порошковых пробах хромовых руд. Измерения проводили на волноводисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S 4 Pioneer (Bruker AXS). Подготовка проб включала дополнительное измельчение порошков калибровочных образцов и анализируемых проб, которое обеспечивало размер частиц порошка менее 50 мкм. Для измерения готовили таблетки прессованием порошков на подложке из борной кислоты. Дополнительное измельчение позволило уменьшить влияние гранулометрического состава порошков на погрешность определения главных полезных компонентов: хрома и железа. В качестве калибровочной функции использовали эмпирическое уравнение Лукаса-Туса, имеющееся в опциях программного обеспечения спектрометра. Отклонения результатов рентгенофлуоресцентного анализа от результатов химического анализа с фотометрическим или атомно-абсорбционным окончанием для четырех контрольных проб составили менее: 0.34 % мас. для Cr₂O₃ (в диапазоне 18–56 % мас.), 0.16 % мас. для Fe₂O₃ (в диапазоне 10–26 % мас.), 0.29 % мас. для Al₂O₃ (в диапазоне 5–20 % мас.), 0.013 % мас. для MnO (в диапазоне 0.1–0.2 % мас.), 0.03 % мас. для TiO₂ (в диапазоне 0.09–0.67 % мас.). Для MgO (в диапазоне 14–32 % мас.) и SiO₂ (в диапазоне 2–22 % мас.) погрешность определения может быть более 1 % мас., что превышает допустимую для количественного определения.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, хромовые руды, пробоподготовка.

Благодарности. Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по проекту № 0284–2021–0005 «Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле» с использованием оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

Цитирование: Финкельштейн, А.Л., Сычева В.И., Чубаров, В.М., Канева, Е.В., Пеллинен, В.А. Рентгенофлуоресцентное определение основных элементов хромовых руд в прессованных порошковых пробах. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(1). С. 116–126. EDN: KIWWUK

Введение

Хромовые руды являются важным сырьем для производства феррохрома, который используется в металлургии при производстве нержавеющей стали, изготовления огнеупоров, а также в химической промышленности для производства реактивов. Основными полезными компонентами хромовых руд являются минерал хромит (FeCr_2O_4) и его изоморфные модификации (часто представляемые как $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{O}(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$). Кроме хромита в рудах присутствуют различные силикатные минералы (оливин, хлорит, серпентин, плагиоклаз и др.). Хромит относится к трудновскрываемым в кислотах компонентам, это обстоятельство устанавливает специфику определения Cr, Fe и других породообразующих элементов, поскольку они входят как в хромиты, так и в другие составляющие силикатные минеральные виды. Наряду с методами, основанными на разложении проб в кислотах с гравиметрическим или спектрофотометрическим окончанием, для определения основных элементов в хромовых рудах используют атомно-абсорбционную спектрометрию, атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой [1–6], а также рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [7–13]. В работе [3] приведено сопоставление титриметрического, спектрофотометрического и атомно-абсорбционного метода определения Cr_2O_3 в образцах хромовых руд. Погрешность определения в диапазоне содержания ~ 20–40 % мас. характеризуется стандартным отклонением 0.25–0.35 % мас. [3]. Оценка погрешности фотометрического определения Cr_2O_3 , приведенная в работе [4] для двух стандартных образцов (СО) хромовой руды при уровне содержания ~ 50 % мас., составила 0.2 % мас. Метод РФА обладает преимуществом в производительности в сравнении с физико-химическими методами, основанными на разложении проб в кислотах, вследствие низких затрат на пробоподготовку. Работы [8–12], посвященные РФА хромовых руд, опираются на подготовку проб, основанную на гомогенизации сплавлением с боратами лития для устранения влияния минерального и гранулометрического состава на аналитический сигнал. Гомогенизация сплавлением с флюсом хромовых руд существенно осложняется по сравнению с гомогенизацией силикатных горных пород [9–11]. В работе [10] приведены оценки средней квадратичной погрешности определения основных компонентов в хромовых рудах: 0.33 % мас. (Cr_2O_3), 0.36 % мас. (Fe_2O_3), менее 0.20 % мас. (Al_2O_3 , MgO, CaO и SiO_2). Такие погрешности сопоставимы или немного превышают погрешность упомянутых выше физико-химических методов. Авторы работы [13] исследовали возможность РФА порошковых прессованных проб хромитов. Такой способ снижает затраты на пробоподготовку и существенно повышает экспрессность и производительность анализа. Оценки погрешности РФА, приведенные в работе [13] для СО хромовой руды SARM 8 и SARM 9 [14] с содержанием Cr_2O_3 46.45 и 48.97 % мас. соответственно, значительно выше, чем для гомогенизированных проб, и достигают 1.55 %

мас. для Cr_2O_3 и 0.64 % мас. для Fe_2O_3 . В описании методики РФА хромовых руд НПО «Спектрон» [15] указано, что порошковая проба «измельчается до крупности частиц порядка 50 мкм», однако по данным работы [13] такое измельчение может быть недостаточным. На основании литературных данных [13, 15] трудно сделать вывод о погрешности РФА порошковых проб хромовых руд, используемых в промышленности при содержании полезного компонента Cr_2O_3 в диапазоне 20–50 % мас. Цель настоящей работы – разработка способа и оценка погрешности рентгенофлуоресцентного определения основных элементов хромовых руд в прессованных порошковых пробах.

Экспериментальная часть

Аппаратура для РФА и условия измерения

Измерения проводили на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S 4 Pioneer (Bruker AXS, Германия), оснащённом рентгенооптической схемой по Соллеру и рентгеновской трубкой с Rh анодом. В табл. 1 приведены условия измерения интенсивностей аналитических линий. Программное обеспечение спектрометра позволяет задавать статистическую погрешность измерения интенсивности линии (0.3 % отн. при измерении интенсивности линий Fe, Cr, Si, Al и Mg и 1 % отн. при измерении интенсивности линий Mn и Ti) и автоматически выбирать экспозицию измерения (около 4 минут для одной пробы).

Подготовка образцов и материалы

Коллекция образцов хромовой руды, имеющаяся в лаборатории, включает отраслевые СО состава хромовой руды производства ФГУП «ВИМС» (г. Москва): СО № 456–11, СО № 457–11, СО № 459–11, СО № 460–11; ЗАО «ИСО» (г. Екатеринбург): ГСО 10906–2017 (P14д), ГСО 7983–2002 (P27); пробы хромовых руд месторождений Урала, проанализированные в лаборатории ИГХ СО РАН методиками спектрофотометрического и атомно-абсорбционного анализа. В описании СО имеется характеристика крупности частиц: менее 100 мкм, при этом 95 % – менее 44 мкм для СО ФГУП «ВИМС»; менее 45 мкм (P14д) и менее 63 мкм (P27) для ГСО ЗАО «ИСО». В исследуемых образцах присутствуют Cr-содержащие минералы: хромит FeCr_2O_4 , хромпикотит $(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$, хромшпинелид $(\text{Mg, Fe}^{2+})(\text{Cr, Al, Fe}^{3+}\text{Ti})_2\text{O}_4$, магнезиохромит MgCr_2O_4 и другие модификации, а также силикатные минеральные виды, не содержащие хром: группа хлорита (клинохлор), группа серпентина, группа оливина.

Авторы работы [13] рассмотрели возможность измельчения образцов хромовой руды до состояния, когда размер частиц порошка меньше 50 мкм, и рекомендовали сухое измельчение и прессование порошковой пробы. Особенностью хромовых руд по отношению к процессу измельчения является как наличие сравнительно твердых минералов (хромит имеет твердость 5.5–6 по Моосу, оливин – 6), так и минералов с низкой твердостью 2.5 (клинохлор, серпентин и др.). В настоящей работе использовали вибрационный истиратель ИВ 6 (Вибротехник, г. Санкт-Петербург) с контейнерами из инструментальной стали, которые позволяют измельчать материал твердостью до 8 по Моосу. Измерение распределения частиц порошка по размеру проводили на лазерном анализаторе ANALYSETTE 22 (Fritsch, Германия). На рис. 1 приведено распределение частиц по размеру для порошка пробы хромовой руды (содержание основных компонентов, % мас.: Cr_2O_3 –32, Fe_2O_3 –27, SiO_2 –12, MgO – 14) до и после дополнительного измельчения в течение 30 мин. Видно, что распределение заметно смещается в область меньших размеров частиц после

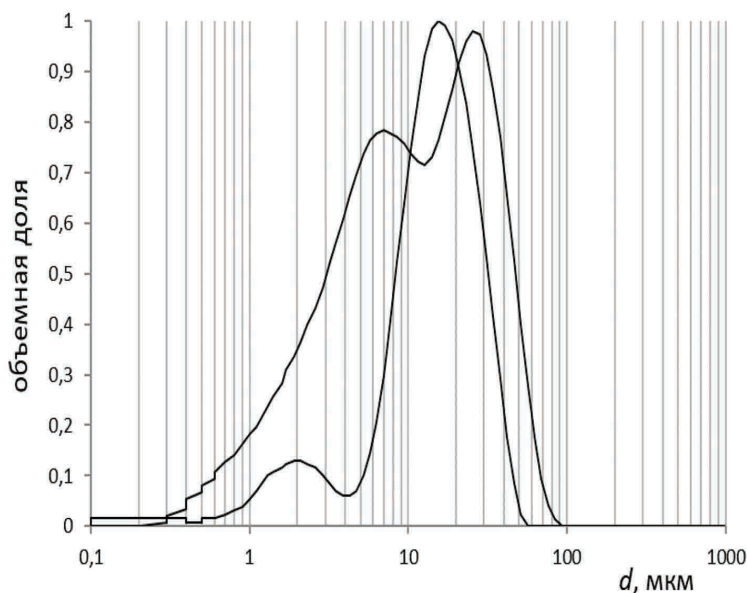


Рис. 1. Распределение частиц по размеру для пробы хромовой руды до и после дополнительного измельчения

Fig. 1. Particle size distribution for chromium ore sample before and after additional milling

дополнительного измельчения. Главная мода распределения частиц пробы до и после измельчения – 29 мкм и 17 мкм соответственно. В исходной пробе присутствует фракция, размеры частиц которой достигают 100 мкм. В дополнительно истертой пробе практически отсутствуют частицы размером более 50 мкм, что приблизительно соответствует способу измельчения, рекомендованному в работе [13]. Для дальнейшего измерения пробы были спрессованы в таблетки диаметром 40 мм на подложке из борной кислоты при усилии 100 кН.

Результаты и обсуждение

Влияние степени измельчения на аналитический сигнал

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции аналитических линий для элементов с относительно высоким содержанием (Fe, Cr, Si, Mg) от времени измельчения для пробы хромовой руды, для которой на рис. 1 приведено распределение частиц порошка по размеру.

Точки на рисунках соответствуют трем параллельным отобраным образцам исходной и истертой пробы, спрессованным в таблетки и измеренным дважды; линии на рисунках соответствуют аппроксимации экспоненциальной функцией. Измеренные интенсивности аналитических линий на рисунке нормированы на максимальную интенсивность линии соответствующего элемента. Из рис. 2 видно, что аналитический сигнал для Fe и Cr увеличивается приблизительно на 5 % отн., а для Si и Mg – уменьшается на 20 % отн. с увеличением времени измельчения (уменьшением размера частиц), что в общих чертах согласуется с теоретическими модельными оценками [16, 17]. Например, линейный коэффициент ослабления (μ) для Cr K α -линии в хромите – 353 см⁻¹, и порошок с частицами размером 10–20 мкм соответствует

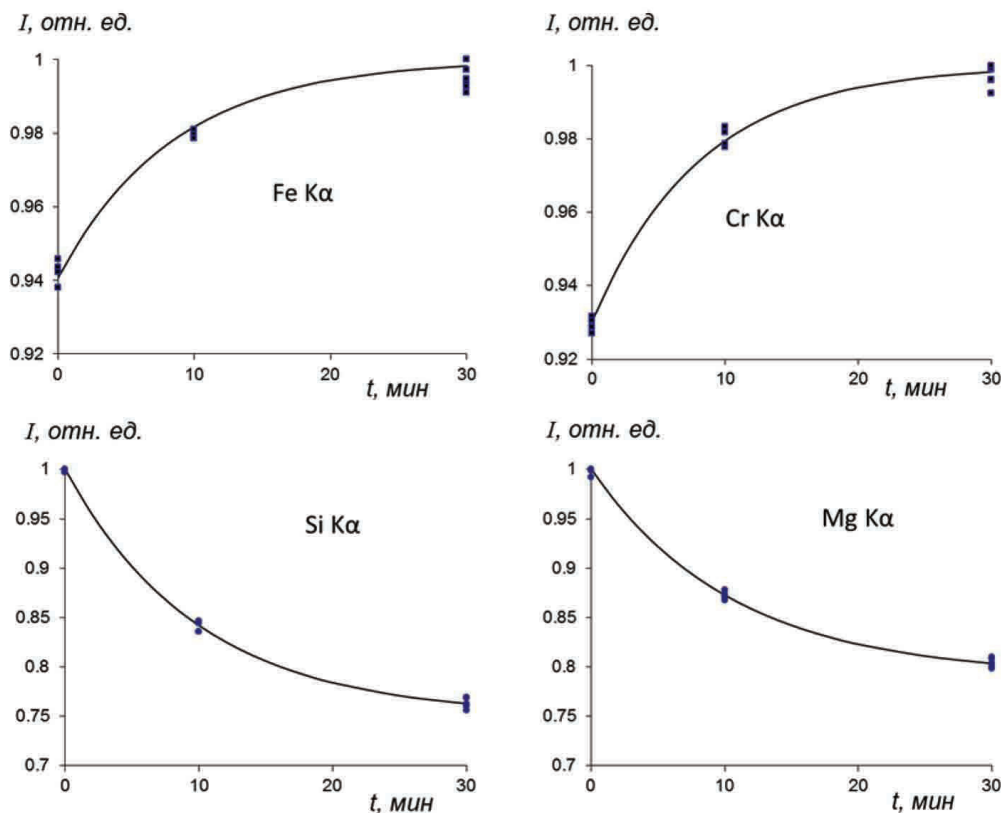


Рис. 1. Распределение частиц по размеру для пробы хромовой руды до и после дополнительного измельчения

Fig. 1. Particle size distribution for chromium ore sample before and after additional milling

«грубому» по отношению к поглощению рентгеновского излучения согласно классификации [17]. Значение μ для Cr K α -линии в силикатных минералах меньше, чем в хромите (например, для хлорита $\mu=271 \text{ см}^{-1}$), и интенсивность флуоресценции Cr K α -линии убывает с увеличением размера частиц. Для линий Si K α и Mg K α значения μ составляют величины в несколько тысяч см^{-1} , а излучающий слой пробы – доли или единицы мкм. Частицы менее твердых силикатных минералов при измельчении и прессовании порошка заполняют пространства между более крупными и твердыми частицами хромита, что, по нашему мнению, приводит к уменьшению интенсивности линий Si и Mg с уменьшением размера частиц хромита. Уровень погрешности повторяемости (0.1–0.6 % отн.) несколько меньше оценок погрешности повторяемости способа атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой при анализе хромовой руды (0.8–1.4 % отн.) [5]. Стабилизация процессов измельчения и прессования обеспечивает повторяемость измерений на уровне менее 1 % отн.

Для оценки влияния степени измельчения на параметры калибровочной функции были выбраны, истёрты в течение 30 минут и спрессованы в таблетки четыре СО ФГУП «ВИМС» и четыре пробы хромовых руд. Результаты измерения были обработаны с помощью уравнения множественной регрессии:

Таблица 1. Условия измерения аналитических линий

Table 1. Instrumental operating conditions for analytical lines

Аналитическая линия	Напряжение, кВ / Сила тока, мА	Кристалл/ коллиматор	Детектор
Cr K α	40 / 20	LiF(200) / 0.23°	FC
Fe K α	40 / 20	LiF(200) / 0.23°	SC
Mg K α	30 / 80	OVO-55 / 0.46°	FC
Al K α , Si K α	30 / 80	PET / 0.46°	FC
Ti K α	50 / 40	LiF(200) / 0.23°	FC
Mn K α	50 / 40	LiF(200) / 0.23°	SC

Примечания: SD — сцинтилляционный детектор, FC — проточно-пропорциональный счетчик.

$$C_i = a_0 + a_{1i}I_i + \sum_j a_{ij} I_j, \quad (1)$$

где C_i и I_i – содержание i -го компонента пробы и интенсивность i -ой аналитической линии; I_j – интенсивности аналитических линий других элементов пробы; a_0 , a_{1i} , a_{ij} – коэффициенты уравнения, определяемые в процедуре множественной регрессии. Для Fe_2O_3 , кроме a_{0i} и a_{1i} , выявляется значимый коэффициент a_{FeCr} , для компонента Cr_2O_3 – коэффициент a_{CrAl} . В табл. 2 приведено остаточное стандартное отклонение уравнения регрессии (1) для исходных ($S_{исх}$) и истертых образцов ($S_{ист}$). Измельчение позволяет уменьшить стандартное отклонение для Fe_2O_3 и Cr_2O_3 в 1,5–2 раза. Поскольку излучающий слой для аналитических линий Mg, Al и Si составляет доли или единицы мкм, измельчение не позволяет ослабить эффекты микроабсорбционной неоднородности, и стандартное отклонение для соответствующих компонентов практически не меняется.

Калибровочное уравнение и оценка правильности

В программном обеспечении Spectra^{PLUS} спектрометра S 4 Pioneer имеется опция эмпирической коррекции матричных эффектов с помощью нелинейного уравнения, подобного уравнению Лукаса-Туса [18, 19]:

$$C_i = a_{0i} + a_{1i}I_i(1 + \sum_j a_{ij} I_j) \quad (2)$$

Таблица 2. Стандартное отклонение уравнения регрессии для исходных ($S_{исх}$) и истертых ($S_{ист}$) образцов, % мас.Table 2. Standard deviation of regression equations for initial ($S_{исх}$) and milled ($S_{ист}$) samples, wt.%

Компонент	Диапазон содержания	$S_{исх}$	$S_{ист}$
MgO	16–33	1.11	1.02
Al ₂ O ₃	4–23	0.49	0.53
SiO ₂	1.3–25	0.93	1.08
Cr ₂ O ₃	19–56	0.93	0.35
Fe ₂ O ₃	11–17	0.53	0.35

Шесть СО и четыре пробы хромовых руд были приготовлены для построения калибровочной функции (2). В табл. 3 приведены выбранные калибровочные уравнения, обеспечивающие минимальные остаточные стандартные отклонения (S_0). Значимые влияния элементов Fe, Cr, Al обусловлены изоморфными замещениями в хромитах. Влияние Cr $K\alpha$ -линии при определении MnO обусловлено наложением Cr $K\beta$ -линии (5.95 кэВ) на Mn $K\alpha$ -линию (5.89 кэВ). Устойчивость параметров калибровочных уравнений была оценена последовательным исключением образцов (за исключением образцов с минимальным и максимальным содержанием), при этом величины коэффициентов уравнений более чем в 10 раз превышали величины их вариаций, а остаточное стандартное отклонение изменялось незначительно: в пределах 0.34–0.52 % мас. и 0.25–0.32 % мас. для Cr_2O_3 и Fe_2O_3 соответственно. Оценки S_0 для Cr_2O_3 и Fe_2O_3 сопоставимы с оценками, приведенными в работе [10] (0.33 и 0.36 % мас.) для гомогенизированных сплавлением образцов хромовых руд, для Al_2O_3 , MgO, SiO_2 оценки S_0 в несколько раз больше приведенных в работе [10] (0.20 % мас.).

В табл. 4 приведено сравнение результатов РФА и химического анализа для четырёх контрольных проб хромовых руд, не входящих в калибровочную выборку, в диапазоне содержания Cr_2O_3 18–56 % мас. и Fe_2O_3 10–26 % мас. Для главных компонентов (Cr_2O_3 и Fe_2O_3), Al_2O_3 , MnO и TiO_2 отклонение результатов РФА от результатов химического анализа (Δ) не превышает допустимого для количественного определения среднеквадратичного отклонения (S_d), рассчитанного согласно отраслевому стандарту ОСТ 41–08–212–04 [20]. Для MgO и SiO_2 , представленных в основном в силикатных минералах, не содержащих полезных с точки зрения добычи компонентов, отклонение результатов РФА и химического анализа превышает допустимое [20].

Выводы

Предлагаемый способ РФА порошковых проб хромовых руд обеспечивает количественное определение главных компонентов: Cr_2O_3 в диапазоне содержания 18–56 % мас. и Fe_2O_3 в диапазоне содержания 10–26 % мас. Максимальное отклонение результатов РФА и химического

Таблица 3. Калибровочные уравнения и остаточные стандартные отклонения (S_0)

Table 3. Calibration equations and residual standard deviations (S_0)

Компонент / калибровочное уравнение	Диапазон содержания, % мас.	S_0 , % мас.
MgO / $C_{MgO} = a_0 + a_{Mg}I_{Mg}$	11–33	1.25
Al_2O_3 / $C_{Al_2O_3} = a_0 + a_{Al}I_{Al} \cdot (1 + a_{AlCr}I_{Cr})$	4–23	0.48
SiO_2 / $C_{SiO_2} = a_0 + a_{Si}I_{Si}$	1.3–25.0	1.38
Cr_2O_3 / $C_{Cr_2O_3} = a_0 + a_{Cr}I_{Cr} \cdot (1 + a_{CrFe}I_{Fe} + a_{CrAl}I_{Al})$	19–56	0.48
Fe_2O_3 / $C_{Fe_2O_3} = a_0 + a_{Fe}I_{Fe} \cdot (1 + a_{FeCr}I_{Cr} + a_{FeAl}I_{Al})$	12–29	0.33
MnO / $C_{MnO} = a_0 + a_{Mn}I_{Mn} \cdot (1 + a_{MnCr}I_{Cr})$	0.11–0.25	0.01
TiO_2 / $C_{TiO_2} = a_0 + a_{Ti}I_{Ti}$	0.075–0.780	0.016

Таблица 4. Абсолютные отклонения результатов РФА и химического анализа (Δ) и допустимое среднеквадратичное отклонение (S_d), % мас.

Table 4. Absolute deviation between X-ray fluorescence analysis and wet chemistry results (Δ) and allowable standard deviation (S_d), wt.%

Компонент	Л 1163				Л 1003			
	$C_{\text{хим}}$	$C^{\text{РФА}}$	Δ	S_d	$C_{\text{хим}}$	$C^{\text{РФА}}$	Δ	S_d
MgO	13.93	14.52	-0.59	0.47	16.40	14.98	1.42	0.56
Al ₂ O ₃	6.21	6.50	-0.29	0.34	19.93	20.04	-0.11	0.70
SiO ₂	3.57	2.70	0.87	0.24	1.90	0.67	1.23	0.18
Cr ₂ O ₃	55.99	55.65	0.34	0.56	43.21	43.35	-0.14	0.43
Fe ₂ O ₃	19.56	19.52	0.04	0.41	17.34	17.45	-0.11	0.36
MnO	0.20	0.205	0.005	0.016	0.13	0.143	-0.013	0.014
TiO ₂	0.12	0.114	0.006	0.017	0.27	0.24	0.03	0.03
Компонент	1117				Л 1001			
	$C_{\text{хим}}$	$C^{\text{РФА}}$	Δ	S_d	$C_{\text{хим}}$	$C^{\text{РФА}}$	Δ	S_d
MgO	15.40	16.62	-1.22	0.52	31.82	31.95	-0.13	0.57
Al ₂ O ₃	5.91	6.04	-0.13	0.32	5.21	5.38	-0.17	0.28
SiO ₂	6.34	6.30	0.04	0.32	22.98	21.70	1.28	0.44
Cr ₂ O ₃	43.50	43.69	-0.19	0.44	17.80	18.12	-0.32	0.36
Fe ₂ O ₃	26.16	26.00	0.16	0.37	10.69	10.59	0.10	0.22
MnO	0.23	0.22	0.01	0.016	0.100	0.0996	0.0004	0.01
TiO ₂	0.670	0.665	0.005	0.06	0.090	0.088	0.002	0.02

анализа с фотометрическим и атомно-абсорбционным окончанием для четырех контрольных проб составило 0.34 % мас. для Cr₂O₃ и 0.16 % мас. для Fe₂O₃. Количественное определение обеспечивается также для Al₂O₃, MnO и TiO₂. Максимальное отклонение составило для Al₂O₃ 0.29 % мас. при содержании 6.21 % мас., для MnO – 0.013 % мас. при содержании 0.13 % мас., для TiO₂ – 0.03 % мас. при содержании 0.24 % мас. Для MgO (в диапазоне содержания 14–32 % мас.) и SiO₂ (в диапазоне содержания 2–22 % мас.) погрешность определения может быть более 1 % мас., что превышает допустимую [20]. Дополнительное измельчение до размера частиц менее 50 мкм и среднего размер частиц менее 20 мкм позволяет ослабить влияние гранулометрического состава на аналитический сигнал.

Список литературы / References

- [1] Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 218. [Lavrukhhina A. K., Iukina L. V. *Analytical chemistry of chromium*. Moscow: Nauka, 1979. 218. (in Russ.)]
- [2] Rathore D.P.S., Tarafder P.K. Spectrophotometric determination of chromium in geological samples. *Analytica Chimica Acta* 1992. 257(1). 129–133. doi: 10.1016/0003–2670(92)80160–9.
- [3] Chattopadhyay P., Mistry M. Rapid chromite dissolution using a manganese dioxide-lithium sulphate-sulphuric acid mixture for matrix-independent determination of chromium. *Analytica Chimica Acta* 1994. 295(3). 325–330. doi: 10.1016/0003–2670(94)80238–6.

[4] Rudometkina T.F., Ivanov V.M. Photometric determination of chromium in natural and industrial objects in the form of ethylenediaminetetraacetates. *Moscow University Chemistry Bulletin* 2013. 168. 151–153. doi: 10.3103/S 002713141303005X.

[5] Giridharan L., Venugopal T., Jayaprakash M. Determination of Chromium and Other Metal Oxides in Chromite Ores. *Asian Journal of Chemistry* 2008. 20. 254–260.

[6] Симаков В.А., Васильев Г.А., Григорьев Д.В. Анализ хромовых руд и продуктов их переработки методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой. *Разведка и охрана недр* 2012. 12. 36–38. [Simakov V.A., Vasil'ev G.A., Grigor'ev D.V. Analysis of chromium ores and products of their processing by the method of atomic emission with inductively coupled plasma. *Exploration and protection of mineral resources* 2012. 12. 36–38. (in Russ.)].

[7] Cheng Z., Huang H., Liu M., Gu T., Yan W., Yan M. Preparation of Four Chromium Ore Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 2013. 37(1). 95–101. doi: 10.1111/j.1751–908X.2012.00162.x.

[8] Gazulla M.F., Barba A., Gómez M.P., Orduña M. Chemical Characterization of Chromites by XRF Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research* 2006. 30(3). 237–243. doi: 10.1111/j.1751–908X.2006.tb01065.x.

[9] Merkle R.K.W., Loubser M., Graser P.P.H. Incongruent dissolution of chromite in lithium tetraborate flux. *X-Ray Spectrometry* 2004. 33(3). 222–224. doi: 10.1002/xrs.759.

[10] Sánchez Ramos S., Jorge Cubillos M.D., Gimeno Adelantado J.V., Yusá Marco D.J. Quantitative analysis of chromite ores using glass discs in moderate dilutions of lithium tetraborate by X-ray fluorescence spectrometry. *X-ray Spectrometry* 2006. 35(4). 243–248. doi: 10.1002/xrs.902.

[11] Sear L. G. The fusion of difficult materials including chromite, cassiterite and reduced sulphur. *X-ray Spectrometry* 1997. 26(3). 105–110. doi: 10.1002/(SICI)1097–4539(199705)26:3<105::AID-XRS 218>3.0.CO;2–1.

[12] Sokolov A.D., Docenko D., Bliakher E., Shirokobrod O., Koskinen J. On-line analysis of chrome-iron ores on a conveyor belt using X-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrometry* 2005. 34(5), P. 456–459. doi: 10.1002/xrs.863.

[13] Merkle R.K.W., Raju P.V.S., Loubser M. XRF analysis of chromite-rich samples – another look at powder briquettes. *X-ray Spectrometry* 2008. 37(3). 273–279. doi: 10.1002/xrs.1041.

[14] Stoch H., Steele T. W., Rankin R. S. The Preparation and Certification of Two Samples of Chromium Ore. *Geostandards Newsletter* 1979. 3(3). 25–45. doi: 10.1111/j.1751–908x.1979.tb00236.x.

[15] Определение Cr_2O_3 , FeO, CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, P_2O_5 в хромовых рудах. <https://spectronxray.ru/techniques/gornorudnaya-promyshlennost/34> (дата обращения: 06.04.2022). [Determination of Cr_2O_3 , FeO, CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, P_2O_5 in chrome ores. Available at: <https://spectronxray.ru/techniques/gornorudnaya-promyshlennost/34> (accessed 6 Apr. 2022) (in Russ.)]

[16] Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336. [Losev N.F. *Quantitative X-ray spectral analysis*. Moscow: Nauka, 1969. 336 p. (in Russ.)]

[17] Дуймакаев Ш.И., Шполянский А.Я., Журавлев Ю.А. Гетерогенность анализируемых образцов в рентгеновской флуоресцентной спектрометрии (Обзор). *Заводская лаборатория* 1988. 54(12). 24–34. [Duimakaev Sh.I., Shpolianski A. Ia., Zhuravlev Yu. A. The heterogeneity of the analyzed samples in X-ray fluorescence spectrometry (Overview). *Industrial Laboratory* 1988. 54(12). 24–34. (in Russ.)]

[18] Lucas-Tooth H.J., Price B. J. A Mathematical Method for the Investigation of Interelement Effects in X-Ray Fluorescence Analysis. *Metallurgia* 1961. 64(2). 149–152.

[19] 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. 66(9). 824–830. doi: 10.1134/S 1061934811090103.

[20] ГОСТ 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.: ВИМС, 2005. 24 [Industry standard 41–08–212–04. Quality Management analytical work. Norms of accuracy in determining the chemical composition of minerals and classification methods of laboratory analysis of the accuracy of the results]. Moscow: VIMS, 2005. 24. (in Russ.)]