

Grażyna STANKIEWICZ, Marta KUBICZEK

Instytut Metalurgii Żelaza

BADANIA PRZYDATNOŚCI BEZWZORCOWEJ ANALIZY METODĄ XRF DO OKREŚLANIA SKŁADU CHEMICZNEGO MATERIAŁÓW METALURGICZNYCH

Celem pracy było zbadanie i sprecyzowanie granic przydatności bezwzorcowej analizy metodą XRF do badania składu chemicznego różnych materiałów. Badaniami objęto stale (nisko-, średnio- i wysokostopowe), stopy metali (niklu, kobaltu, chromu, tytanu, miedzi, aluminium, cynku, magnezu, cyrkonu, ołowiu) oraz surowce (rudy żelaza, manganu, chromu) i odpady hutnicze (żużle, pyły). Szeroki asortyment materiałów umożliwił dokonanie oceny dla których matryc można uzyskać wyniki w największym stopniu zbliżone do wyników analizy ilościowej.

Słowa kluczowe: skład chemiczny, fluorescencyjna spektrometria rentgenowska, analiza bezwzorcowa, materiały metalurgiczne

INVESTIGATIONS ON USEFULNESS OF NON-MODEL ANALYSIS BY XRF METHOD FOR DETERMINATION OF CHEMICAL COMPOSITION OF METALLURGICAL MATERIALS

The purpose of the work was to investigate and specify the limits of usefulness of non-model analysis by XRF method for investigation on chemical composition of different materials. The investigations included steels (low-, medium- and high-alloy steels), metal alloys (nickel, cobalt, chromium, titanium, copper, aluminium, zinc, magnesium, zirconium, and lead alloys) as well as raw materials (iron, manganese, and chromium ores) and steelmaking waste (slags, dusts). Such a wide range of materials allowed the determination of matrices for which results to the highest extent similar to the results of quantitative analysis can be obtained.

Keywords: chemical composition, X-ray fluorescence spectrometry, non-model analysis, metallurgical materials

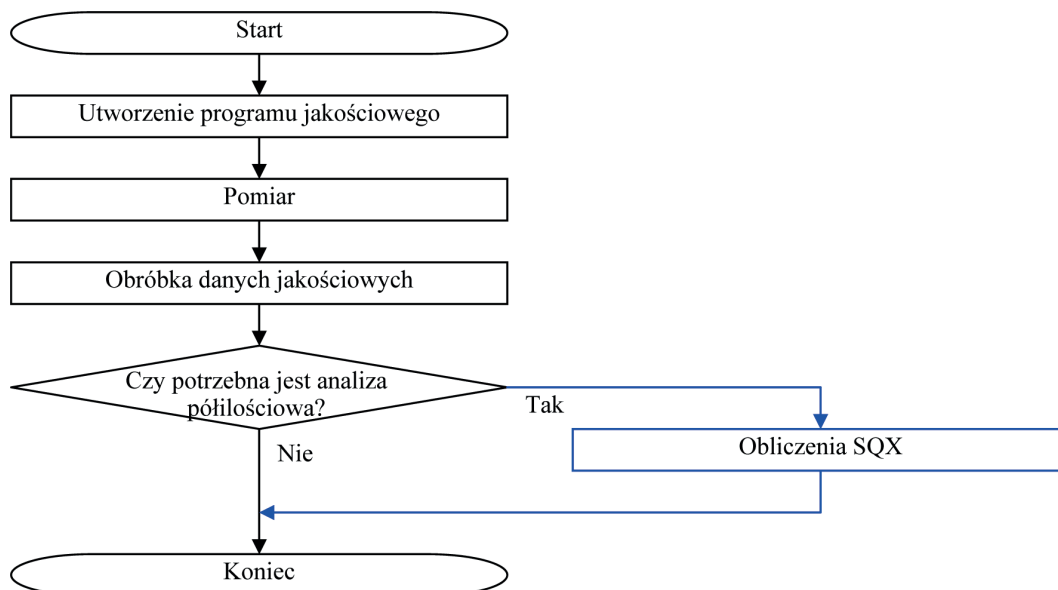
1. WPROWADZENIE

Kontrola poprawności przebiegu procesu technologicznego wymaga śledzenia zmian składu chemicznego, często nietypowego, na kolejnych jego etapach. Wykorzystywanie do tego celu metod ilościowych klasycznych lub metod instrumentalnych stosowanych po roztworzeniu próbek (metody - OES ICP i AAS) wydłuża czas oczekiwania na wynik, co może uniemożliwić skorygowanie prowadzonego procesu. Zastosowanie bezwzorcowej analizy metodą XRF stwarza możliwość szybkiego (od 20 do maksymalnie 60 minut) uzyskania wyników o mniejszym stopniu dokładności, ale pozwalających w prawidłowy sposób zinterpretować zmiany zachodzące w materiale w czasie procesu. Bezwzorcowa analiza znajduje zastosowanie także w takich sytuacjach, w których laboratorium nie dysponuje na tyle licznym zbiorem wzorców, aby móc zastosować typową analizę ilościową XRF.

Celem projektu było zbadanie i sprecyzowanie granic przydatności bezwzorcowej analizy metodą XRF do badania składu chemicznego różnych materiałów.

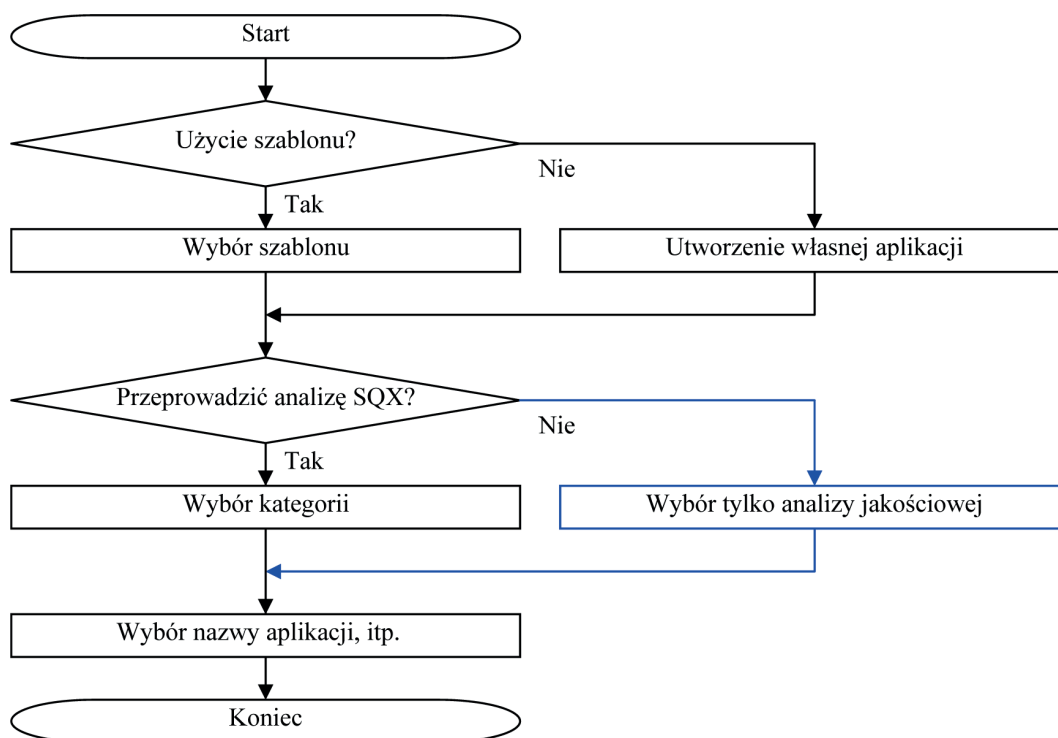
2. MATERIAŁ, ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Badaniami objęte zostały między innymi stale (nisko-, średnio- i wysokostopowe), stopy metali (niklu, kobaltu, chromu, tytanu, miedzi, aluminium, cynku, magnezu, cyrkonu, ołowiu) oraz surowce (rudy żelaza, manganu, chromu) i odpady hutnicze (żużle, pyły). Wśród wymienionych materiałów większość stanowiły certyfikowane materiały odniesienia. Ponadto badano próbki dostarczone do laboratorium przez klientów, dla których analiza SQX stanowiła pierwszy etap identyfikacji materiału, oraz „próbki technologiczne -międzyoperacyjne” z prac badawczych prowadzonych przez inne komórki organizacyjne Instytutu. Szeroki asortyment materiałów o różnej ciężkości matrycy miał umożliwić rozeznanie granic stosowania analizy bezwzorcowej i dokonanie oceny, w przypadku jakich matryc można uzyskać wyniki w największym stopniu zbliżone do wyników analizy ilościowej. Oprogramowanie analityczne spektrometru rentgenowskiego ZSX Primus II (Rigaku), wykorzystując metodę parametrów podstawowych, pozwala na podstawie zareje-



Rys. 1. Schemat blokowy przebiegu analizy jakościowej

Fig. 1. Flow chart of qualitative analysis



Rys. 2. Schemat blokowy tworzenia aplikacji analitycznej

Fig. 2. Flow chart for creation of analytical application

strowanego dla badanego materiału widma oraz widm zarejestrowanych wcześniej dla próbek wzorcowych (najczęściej czystych materiałów) wyznaczyć jego skład ilościowy (metoda SQX). Schemat blokowy przebiegu analizy jakościowej zamieszczono na rys. 1. Aby przeprowadzić analizę jakościową i następnie analizę ilościową SQX należy utworzyć odpowiednią aplikację, zgodnie ze schematem blokowym przedstawionym na rys. 2.

W przypadku obecności w badanym materiale pierwiastków lekkich, program SQX umożliwi oszacowanie ich wpływu na pozostałe pierwiastki dzięki wyko-

rzystaniu rozproszonego promieniowania rentgenowskiego (SQX Scattering FP method). W celu zwiększenia dokładności oznaczania danego pierwiastka można wybrać opcję analizy przy wykorzystaniu określonej linii spektralnej, wyodrębnianej z widma za pomocą wybranego kryształu analizującego (Fixe angle analysis). Jeśli analizowaną próbką jest perła lub pastylka, koniecznym jest określenie rodzaju topnika lub lepiszcza oraz stosunku rozcieńczalnika do próbki. Dokładność wyników analizy SQX można też zwiększyć wykonując korygujące przeliczenie uzyskanych rezultatów, na przykład: po dokonaniu indywidualnej identyfikacji

linii w zarejestrowanym widmie, po usunięciu z widma błędnej identyfikacji, po zmianie postaci składników w badanym materiale, na przykład w układzie metale \leftrightarrow tlenki, po wprowadzeniu wyników oznaczeń wykonanych za pomocą innej metody analitycznej lub po dokonaniu zmiany jednostek. W przypadku analizy próbek (zwłaszcza proszkowych), dla których włączona jest do aplikacji opcja wykorzystująca rozproszone promieniowanie rentgenowskie, wymagane jest wprowadzenie do programu masy próbki oraz jej wymiarów.

3. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

W przypadku analizy próbek stali, dokładność uzyskiwanych wyników pozwala na określenie gatunku stali. W wielu sytuacjach dokładność wyników jest porównywalna z dokładnością wyników analizy ilościowej. Także powtarzalność oznaczeń jest wysoka; w wielu przypadkach porównywalna z powtarzalnością uzyskiwaną dla ilościowej analizy XRF (tablica 1; pomiar 1 i 2).

W badaniach stopu nikiel, pomimo bogatego w linie spektralne widma rentgenowskiego, identyfikacja wszystkich linii była prawidłowa. Także uzyskane wyniki, zarówno dla składników stopowych, jak i obecnych w małych ilościach (za wyjątkiem rezultatów dla Fe i Ti) są poprawne; tablica 2.

W stopach kobaltu, z uwagi na silne interferencje linii siarki $K\alpha_1$ z liniami $MoL\alpha_1$ i $CoK\alpha_1$ (III), i nie do końca efektywną ich korekcję, nie jest możliwe oznaczanie siarki. Uzyskiwane dla siarki wyniki były zawyżone nawet o dwa rzędy wielkości. Otrzymane dla stopów kobaltu wyniki, pozwalają na ogół zidentyfikować gatunek stopu.

Wybierając do celów pracy stopu na osnowie tytanu, zdecydowano o wykorzystaniu wzorca stopu TiAl4Ni, w którym atestowanych było 25 składników, występujących na różnych poziomach zawartości (Tablica 3) oraz dwóch wzorców tytanu, w których zawartość tytanu była wprawdzie na tym samym poziomie (około 99,3%), ale nieduże zawartości pozostałych 25 składników były zróżnicowane. Taki dobór próbek pozwolił ocenić zdolność analizy bezwzorcowej SQX do rozróżniania zawartości pierwiastków w materiale o średnio ciężkiej matrycy.

Spośród stopów glinu wybrano trzy różne gatunki: stop glin – cynk, stop glin – cynk – magnez, i stop glin – krzem – miedź. O ile rezultaty uzyskane dla dwóch pierwszych stopów były akceptowalne i pozwalały zidentyfikować gatunek stopu, to wyniki otrzymane dla krzemu i glinu w stopie glin – krzem – miedź były silnie zniekształcone (wynik dla glinu zaniżony o około 3%, a wynik dla krzemu zawyżony o około 2,5%).

W przypadku stopów magnezu, pomimo najłżejszej matrycy, wyniki analizy bezwzorcowej dla większości składników są zgodne z wynikami analizy atestacyjnej. W stopie Mg – Al – Zn otrzymano zawyżone wyniki dla krzemu i srebra. Z kolei w materiale reprezentującym zbliżony gatunek stopu, ale o niższej zawartości cynku, zgodność z wynikami analizy atestacyjnej była wyraźnie mniejsza. Okazało się jednak, że jeśli w materiale tym magnez nie był oznaczany, ale wyliczany z bilansu, otrzymano znaczną poprawę dokładności oznaczeń, zarówno w stosunku do wysokich (Mg, Al, Zn), jak i większości niskich zawartości składników. Bardziej złożona sytuacja była dla stopu magnezu z itrem i zawierającego pierwiastki ziem rzadkich (w tym w większej ilości neodym). Z uwagi na bardzo bogate widmo, część linii analitycznych (Ce, Pr, Sm, Yb i Pb), pomimo, że była

Tablica 1. Wyniki analizy bezwzorcowej stali średniostopowej; wzorzec NBS 1762

Table 1. Results of non-model analysis of medium-alloy steel; NBS 1762 standard

| NBS 1762 Oznaczany pierwiastek | Zawartość według atestu, (%) | Zawartość według programu EZS long; (% masowe) średnica 20 mm; 26 minut; | | Zawartość według programu SQX; (% masowe) 42 minuty |
|--------------------------------------|------------------------------------|--|----------|--|
| | | Pomiar 1 | Pomiar 2 | Średnica 20 mm |
| Al | 0,069 | 0,073 | 0,076 | 0,078 |
| Si | 0,35 | 0,302 | 0,300 | 0,304 |
| P | 0,033 | 0,030 | 0,029 | 0,029 |
| S | 0,03 | 0,035 | 0,035 | 0,036 |
| Ti | 0,095 | 0,104 | 0,105 | 0,101 |
| V | 0,20 | 0,215 | 0,208 | 0,204 |
| Cr | 0,92 | 0,97 | 1,00 | 0,972 |
| Mn | 2,0 | 2,29 | 2,25 | 2,27 |
| Fe | 94,1 | 93,7 | 93,7 | 93,7 |
| Co | 0,062 | 0,060 | 0,056 | 0,057 |
| Ni | 1,15 | 1,19 | 1,16 | 1,16 |
| Cu | 0,12 | 0,125 | 0,118 | 0,12 |
| As | 0,018 | 0,020 | 0,0185 | 0,0188 |
| Zr | 0,029 | 0,034 | 0,031 | 0,032 |
| Nb | 0,07 | 0,080 | 0,078 | 0,079 |
| Mo | 0,35 | 0,39 | 0,38 | 0,39 |
| Sn | 0,046 | 0,054 | 0,052 | 0,054 |
| B | 0,0049 | 0,0049 | 0,0049 | 0,0049 |
| C | 0,337 | 0,337 | 0,337 | 0,337 |
| N | 0,0022 | 0,0022 | 0,0022 | 0,0022 |

Uwagi:

- linie spektralne wszystkich atestowanych składników są widoczne w widmie i pozwalają uzyskać poprawne wyniki oznaczeń;
- w niektórych przypadkach dokładność uzyskanych wyników jest porównywalna z dokładnością wyników analizy ilościowej;
- zawartości B, C i N zostały przepisane z atestu we wszystkich badanych opcjach programowych;
- wyniki uzyskane w obu opcjach programowych są zbliżone;
- zalecane jest stosowanie programu EZS long (pomiar trwający 26 minut)

Tablica 2. Wyniki analizy bezwzorcowej stopu niklu; materiał wytopowy

Table 2. Results of non-model analysis of nickel alloy; heat material

| Oznaczany pierwiastek | Zawartość według atestu producenta, (% masowe) | Zawartość według programu SQX; Średnica 20 mm (% masowe) |
|-----------------------|--|--|
| Al | 5,99 | 5,78 |
| Si | – | 0,0035 |
| Cr | 6,30 | 6,51 |
| Fe | 0,028 | 0,037 |
| Co | 12,30 | 12,3 |
| Ni | 58,77 | 58,8 |
| Zr | 0,04 | 0,0407 |
| Nb | 0,004 | – |
| Mo | 1,69 | 1,78 |
| Hf | 1,44 | 1,59 |
| Ta | 4,08 | 4,34 |
| W | 6,34 | 6,06 |
| Re | 2,88 | 2,85 |
| Ti | 0,032 | 0,051 |
| C | 0,091 | 0,091 |
| B | 0,012 | 0,012 |

Uwagi:
– stwierdzono obecność w stopie Si; nie stwierdzono obecności Nb;
– pozostałe wyniki – do przyjęcia, pozwalające zidentyfikować gatunek stopu

w widmie widoczna, nie została automatycznie zidentyfikowana. Po indywidualnej identyfikacji i ponownej analizie widma, wyniki uzyskane dla tych pierwiastków były do zaakceptowania.

Próbki proszkowe badane metodą analizy bezwzorcowej teoretycznie mogą być analizowane albo po stopieniu z odpowiednio dobranym topnikiem, albo po sprasowaniu z lepiszczem. Analiza tych materiałów w postaci proszkowej, to jest bezpośrednio po nasypaniu do naczynka przykrytego folią mylarową, nie jest możliwa – nawet w przypadku zachowania jednakowego uziarnienia badanych materiałów.

W postaci pereł analizowano próbki koncentratów i rud żelaza typu hematytowego, hematytowo-magnety-

Tablica 3. Wyniki analizy bezwzorcowej stopu tytanu; wzorzec MBH 101xTi4

Table 3. Results of non-model analysis of titanium alloy; MBH 101xTi4 standard

| 101xTi4 Oznaczany pierwiastek | Zawartość według atestu (% masowe) | Zawartość według programu SQX; Średnica 20 mm (% masowe) |
|-------------------------------|------------------------------------|--|
| Al | 3,95 | 3,88 |
| V | 0,044 | – |
| Fe | 0,125 | 0,142 |
| Zr | 0,067 | 0,071 |
| Cr | 0,069 | 0,076 |
| Cu | 0,065 | 0,066 |
| Ni | 0,78 | 0,82 |
| Mn | 0,065 | 0,079 |
| Ti | 93,5 | 93,4 |
| Co | 0,066 | 0,074 |
| Mo | 0,30 | 0,32 |
| Nb | 0,070 | 0,117 |
| W | 0,072 | 0,077 |
| Sn | 0,072 | 0,079 |
| Si | 0,072 | 0,082 |
| Y | 0,0079 | 0,0086 |
| Pd | 0,145 | 0,174 |
| Ru | 0,054 | – |
| Ta | 0,096 | 0,109 |
| P | 0,0076 | 0,0063 |
| B | 0,0093 | 0,0093 |
| C | 0,115 | 0,115 |
| O | 0,199 | 0,199 |
| N | 0,0195 | 0,0195 |
| H | 0,0050 | 0,0050 |

Uwagi:
– linie Ru ($K\alpha$ i $K\beta$) – niezidentyfikowane w widmie;
– linie VK α i VK β wchodzi w interferencje spektralne, przy małej zawartości V oznaczenie tego pierwiastka jest niemożliwe;
– wprowadzenie pierwiastków niemierzalnych (B, C, O, N i H) – zwiększa dokładność oznaczeń przede wszystkim Ti i Al;
– największa różnica w stosunku do wartości atestowanej jest dla Nb;

towego, syderytowego i pizolitowego, czyli rud o różnej wielkości zmiany masy podczas prażenia (stapiania). W postaci pastylek z celulozą, po wysuszeniu w temperaturze 105°C, analizowano rudy żelaza, manganu i chromu, żużel oraz pyły.

Tablica 4. Wyniki analizy bezwzorcowej rudy żelaza, w postaci pereł (4), pastylki (5) i proszku (6)

Table 4. Results of non-model analysis of iron ore, in the form of bead (4), pellet (5) and powder (6)

| JK 30 Oznaczany pierwiastek | Zawartość według atestu, (%) | Zawartość według analizy ilościowej XRF, (pereł) (%) | Zawartość według analizy SQX – pereł; 30 mm; 47 minut; (% masowe) | Zawartość według analizy SQX – pastylki; 20 mm; 47 minut; (% masowe) | Zawartość według analizy EZS – proszek; 20 mm; 22 minut; (% masowe) |
|--------------------------------|------------------------------|--|---|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Fe | 34,67 | 34,54 | 34,60 | 38,1 | 44,13 |
| SiO ₂ | 38,6 | 38,13 | 37,03 | 40,6 | 27,1 |
| CaO | 3,39 | 3,43 | 3,66 | 3,94 | 4,52 |
| Mn | 0,116 | 0,104 | 0,122 | 0,153 | 0,165 |
| Al ₂ O ₃ | 3,30 | 3,27 | 3,35 | 4,53 | 2,03 |
| TiO ₂ | 0,11 | 0,102 | 0,112 | 0,124 | 0,125 |
| MgO | 3,72 | 3,74 | 3,80 | 5,37 | 1,18 |
| P | 0,019 | 0,023 | 0,018 | 0,022 | 0,23 |
| S | 0,028 | 0,038 | 0,033 | 0,033 | 0,022 |
| K ₂ O | 0,78 | 0,78 | 0,82 | 0,78 | 1,09 |
| V | <0,005 | – | – | – | – |
| Cu | 0,014 | 0,014 | 0,021 | 0,023 | 0,028 |
| Na ₂ O | 0,24 | – | 0,24 | – | 0,028 |
| LOI celuloza | 1,4 | – | 1,4 | 33,33 | – |

W obu przypadkach (tj. pereł i pastylek) należało uwzględnić stopień rozcińczenia próbek, absorpcję promieniowania charakterystycznego oznaczanych pierwiastków przez topnik lub lepiszcze, a także obecność w badanych materiałach składników nieoznaczalnych metodą XRF. Dodatkowo w przypadku pereł należało także brać pod uwagę zmianę masy próbki podczas prażenia, co oznaczało konieczność wyznaczenia tej wielkości przed rozpoczęciem pomiaru.

Wykonanie analizy bezwzorcowej SQX w przypadku rudy ze złóż Krzywego Rogu, pelletów Kostomukskich oraz rudy szwedzkiej pozwoliło uzyskać prawidłowe rezultaty zarówno dla żelaza, jak i dla pozostałych, podstawowych składników. Natomiast w przypadku rudy, w której zawartości SiO_2 i Fe są zbliżone (tablica 4), uzyskana zawartość żelaza jest prawidłowa, ale wynik oznaczania dwutlenku krzemu jest zaniżony o ponad 1,5%. Oznaczenia pozostałych składników, za wyjątkiem wyniku dla miedzi, są do przyjęcia.

W przypadku rudy ubogiej w żelazo i zawierającej wysokie i porównywalne ilości SiO_2 i CaO, uzyskano wyniki pozwalające potwierdzić gatunek rudy, ale są to wyniki zaniżone (Fe, SiO_2) lub zawyżone (CaO) o ponad 0,7%. Analiza rudy pizolitowej i syderytowej, dla których zmiany masy podczas stapiania są odpowiednio powyżej 9% i powyżej 14%, a zawartość żelaza jest powyżej 55% i około 30%, jest prawidłowa.

Bardziej skomplikowana była analiza koncentratów, dla których po prażeniu (stapianiu) obserwujemy przyrost masy. Ponieważ programowo nie jest możliwe wprowadzenie wartości ujemnej (problem zgłoszono do producenta spektrometru), a jest to konieczne dla prawidłowego bilansu składu, uwzględnienie zmiany masy było dokonane poza programem analitycznym, dla wyników uzyskanych z analizy SQX dla głównych składników (Fe i SiO_2).

W postaci pastylek analizowano próbki pyłów wielkopiecowych i z pieca elektrycznego, rud żelaza, chromu i manganu oraz żużli.

W pyle wielkopiecowym żelazo jest składnikiem występującym w największej ilości (ponad 62%). Wyniki otrzymane dla tego składnika są zaniżone o około 5%. Z kolei rezultaty uzyskane dla krzemu, wapnia, cynku i ołowiu (składników występujących w ilościach powyżej 1%), pomimo pewnych różnic w stosunku do wartości atestowanych, są do przyjęcia. W większym stopniu zaniżony jest rezultat dla fluoru, ale w tym przypadku wynik potwierdzający podwyższoną zawartość F w materiale, jest wystarczający. Wyniki uzyskane dla pozostałych składników pyłu, za wyjątkiem wyniku dla Ni, są zbliżone do wartości atestowanych. Przyjęcie Fe jako składnika obliczanego z bilansu poprawia o 1% wynik uzyskany dla Fe oraz wyniki oznaczania Pb i Zn, ale zmniejsza dokładność oznaczania pozostałych składników.

W pyle z elektrostalowni zawartości dwóch składników – żelaza i cynku są na zbliżonym poziomie (ponad 20%). Ponadto w pyle tym występuje w znaczącej ilości ołów (prawie 8%). O ile wyniki otrzymane dla ołowiu są zaniżone tylko o około 0,5%, to wyniki oznaczania żelaza i cynku są zaniżone o około 3%. Dokładność oznaczania pierwiastków lekkich (Cl, F, Mg, Al, Si, P, Ca) jest zdecydowanie mniejsza niż pierwiastków o większych liczbach atomowych. Wyniki te mają tylko charakter orientacyjny. Wykorzystanie promieniowania rozproszonego i uwzględnienie wpływu tlenu na oznaczane

pierwiastki nie zwiększa dokładności wyników, gdyż tlen, oprócz tego, że jest składnikiem związków występujących w postaci tlenkowej, jest także zaadsorbowany na powierzchni cząstek pyłu. Wprowadzenie do obliczeń żelaza (lub cynku) jako pierwiastka bilansowego, poprawia wyniki otrzymywane dla Fe (lub Zn), ale jednocześnie zmniejsza dokładność oznaczania większości składników.

O ile wyniki analizy bezwzorcowej rud przygotowanych do pomiarów w postaci pereł wykazywały w większości przypadków duży stopień zgodności z wartościami atestowanymi i wynikami analizy ilościowej XRF, to wyniki otrzymane dla pastylek w wielu przypadkach odbiegały znacząco od tych wielkości. O ile dla pereł przygotowanych z rudy żelaza, w której zawartości Fe i SiO_2 są zbliżone (około 35%), wyniki analizy SQX, za wyjątkiem oznaczania SiO_2 , są prawidłowe, to rezultaty uzyskane dla pastylek wykonanych z tej rudy, a zwłaszcza dla luźnego proszku są obciążone dużymi błędami (Tablica 4; kolumny 5 i 6). Wyników z kolumny 6 nie można traktować nawet jako wyników orientacyjnych.

Także analiza bezwzorcowa żużli w postaci pastylek sprasowanych z celulozą nie pozwala uzyskać poprawnych wyników oznaczeń. Zwłaszcza wyniki uzyskane dla podstawowych składników – SiO_2 i CaO są odpowiednio zaniżone lub zawyżone aż o 7%.

Wyniki uzyskane dla rud manganu oraz dla rudy chromu charakteryzuje duży stopień niepewności. W zależności od gatunku rudy manganu dokładność wyników jest zróżnicowana. O ile w przypadku wzorca rudy manganu Mn-Erz 1 uzyskano wynik oznaczania Mn zbliżony do wartości atestowanej, to dla wzorca wewnętrznego IMŻ nr 13, o zbliżonej zawartości manganu, otrzymano wynik zaniżony o około 5%. Rudy te pochodzą z różnych złóż (Cziaturi III i Nikopol I) i to najprawdopodobniej jest przyczyną tak zróżnicowanych wyników oznaczania manganu (zróżnicowany skład mineralogiczny).

Po przeprowadzeniu szeregu pomiarów okazało się, że w próbkach przygotowanych do analizy w postaci pastylek występuje duża przypadkowość uzyskiwanych wyników. Może mieć na to wpływ szereg czynników:

- nieodtworzalne rozdrabnianie próbek w młynku wibracyjnym lub kulowym (niedokładność mielenia),
- niedotrzymywanie parametrów prasowania pastylek (ciśnienia i czasu prasowania), powodujące różną gęstość upakowania,
- różna twardość ziaren poszczególnych minerałów i niepowtarzalny skład warstwy powierzchniowej pastylki,
- zróżnicowany skład mineralogiczny (np. rud) i związana z tym odmienna absorpcja promieniowania charakterystycznego oznaczanych składników przez matrycę; występowanie większości oznaczanych w rudach składników w innych postaciach niż tlenki.

Wobec powyższego, uzyskiwane wyniki analizy bezwzorcowej pastylek mają wyłącznie charakter orientacyjny.

Próba bezpośredniej analizy próbek proszkowych wskazuje na to, że ten sposób postępowania może być wykorzystany tylko i wyłącznie do pozyskania informacji o składnikach analizowanego materiału.

5. PODSUMOWANIE

W wyniku realizacji pracy przygotowano trzy niezależne programy analityczne umożliwiające prowadzenie analizy bezwzorcowej metali, próbek proszkowych przygotowywanych do analizy w postaci pereł oraz próbek proszkowych przygotowywanych w postaci pastylek prasowanych z lepiszczem. Sprawdzono również przydatność oryginalnych programów w wersji EZS.

Stwierdzono, że bezwzorcowa analiza metodą XRF:

- **zalecana jest** przede wszystkim do badania składu chemicznego materiałów metalicznych, w tym: różnych gatunków stali, stopów niklu, stopów kobaltu, tytanu i stopów tytanu, stopów miedzi, stopów aluminium (za wyjątkiem stopów Al-Si), cynku i stopów cynku, stopów magnezu, cyrkonu i stopów cyrkonu oraz ołowiu i jego stopów;
 - umożliwia, zwłaszcza w przypadku stopów metali cięższych (żelaza, kobaltu, niklu, cyrkonu, ołowiu) uzyskiwanie wyników w dużym stopniu zbliżonych do wyników analizy ilościowej;
 - może być stosowana zawsze wtedy, gdy zakres stężeń analizowanego w laboratorium materiału wykracza poza granice kalibracji programów ilościowych;
 - dokładność analizy jest większa jeśli do programu zostaną wprowadzone zawartości pierwiast-

ków nieoznaczalnych metodą XRF (C, B, N, O, H), oznaczone, o ile jest to możliwe, za pomocą innych metod analitycznych;

- **może być** wykorzystana w przypadku analizy nietypowych rud żelaza (będących poza zakresem kalibracji programów ilościowych), przygotowanych do analizy w postaci pereł;
 - pomimo uwzględnienia w obliczeniach zmiany masy próbek podczas stapiania oraz stopnia rozcieńczenia próbki topnikiem, dokładność uzyskiwanych wyników jest mniejsza niż wyników otrzymanych dla próbek metalicznych;
 - niemniej, wyniki te mogą być wykorzystywane do śledzenia zmian składu chemicznego podczas przebiegu procesów technologicznych,
- **daje wyniki orientacyjne** w przypadku analizy materiałów proszkowych przygotowywanych w postaci pastylek (pomimo uwzględnienia stopnia rozcieńczenia próbki lepiszczem i wprowadzenia zawartości pierwiastków niemierzalnych metodą XRF); jakość wyników (ich dokładność) maleje wraz ze wzrostem stopnia skomplikowania (zróżnicowania) składu strukturalnego badanych materiałów;
- **może być** wykorzystywana do „analizy rozpoznawczej” materiałów nieznanego pochodzenia, badanych w Laboratorium Analiz Chemicznych dla zleciodawców spoza Instytutu.