

УДК: 55.02.02

EDN: YSKYVW

DOI: <https://doi.org/10.47813/2782-5280-2023-2-4-0209-0217>



## Алгоритм формирования методик регрессионного анализа концентрации основного компонента в минеральном сырье рентгенофлуоресцентным методом

Д. В. Грузенкин

*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

**Аннотация.** Рентгенофлуоресцентный анализ на сегодняшний день является весьма востребованным во многих отраслях науки и техники, например, в медицине и биологии, металлургии и геологии. Его популярность обусловлена высокой скоростью выполнения и относительно высокой точностью результатов. Стоит отметить, что чем более высокая точность результатов ФРА требуется, тем больше необходимо затратить времени на подготовку к анализу. То есть необходимо затрачивать время, как на калибровку прибора, так и возможно на дополнительную пробоподготовку. В связи с чем становится актуальным вопрос создания таких методов рентгенофлуоресцентного анализа, которые бы обеспечивали высокую точность получаемых результатов вместе с непродолжительным временем выполнения. Такая методика анализа была разработана и описана ещё в 2020 году. Её суть заключается в применении регрессионного анализа для определения содержания золота, как основного компонента в ювелирных сплавах на основе золота, т.е. во вторичном сырье. Для определения золота используется обучающая выборка, которая содержит соотнесённые между собой интенсивности излучения компонентов проб с содержанием в них золота, определённым пробирным методом анализа. В данной работе предлагается применять аналогичный подход для анализа минерального сырья, поскольку, например, сырьё с одного месторождения может иметь примерно схожий состав, что позволяет собрать достаточно статистических данных для применения регрессионного анализа. Также в данной работе предложен укрупнённый алгоритм разработки такого рода методик рентгенофлуоресцентного анализа. Методики, подобные описанной, имеют ограниченное применение, поскольку зависят от репрезентативности обучающей выборки и поэтому могут применяться лишь для анализа примерно однотипных материалов, однако, в качестве их сильной стороны отмечается высокая точность и малые временные затраты.

**Ключевые слова:** регрессионный анализ, рентгенофлуоресцентный метод, минеральное сырье, алгоритм, методика.

**Для цитирования:** Грузенкин, Д. В. (2023). Алгоритм формирования методик регрессионного анализа концентрации основного компонента в минеральном сырье рентгенофлуоресцентным методом. Информатика. Экономика. Управление - Informatics. Economics. Management, 2(4), 0209–0217. <https://doi.org/10.47813/2782-5280-2023-2-4-0209-0217>

# Algorithm for developing methods for regression analysis of the concentration of the main component in mineral raw materials using the X-ray fluorescence technology

D. V. Gruzenkin

*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

**Abstract.** X-ray fluorescence analysis today is in great demand in many branches of science and technology, for example, in medicine and biology, metallurgy and geology. Its popularity is due to its high execution speed and relatively high accuracy of results. It is worth noting that the higher the accuracy of the PRA results is required, the more time must be spent preparing for the analysis. That is, it is necessary to spend time both on calibrating the device and possibly on additional sample preparation. In this connection, the issue of creating methods of X-ray fluorescence analysis that would ensure high accuracy of the results obtained along with a short execution time becomes urgent. This analysis technique was developed and described back in 2020. Its essence lies in the use of regression analysis to determine the gold content as the main component in gold-based jewelry alloys, i.e. in secondary raw materials. To determine gold, a training sample is used, which contains correlated radiation intensities of sample components with the gold content in them, determined by the fire assay method. In this work, it is proposed to use a similar approach for the analysis of mineral raw materials, since, for example, raw materials from one deposit may have approximately similar composition, which makes it possible to collect enough statistical data to use regression analysis. This work also proposes an enlarged algorithm for the development of such X-ray fluorescence analysis techniques. Methods similar to the one described have limited application, since they depend on the representativeness of the training sample and therefore can only be used to analyze approximately the same type of materials; however, their strengths are high accuracy and low time costs.

**Keywords:** regression analysis, X-ray fluorescence method, mineral raw materials, algorithm, methodology.

**For citation:** Gruzenkin, D. V. (2023). Algorithm for developing methods for regression analysis of the concentration of the main component in mineral raw materials using the X-ray fluorescence technology. Informatics. Economics. Management, 2(4), 0209–0217. <https://doi.org/10.47813/2782-5280-2023-2-4-0209-0217>

---

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) широко применяется в различных областях человеческой жизнедеятельности, от медицины [1] и биологии [2] до металлургии [3, 4] и геологии [5, 6]. Своё широкое распространение рентгенофлуоресцентный анализ получил благодаря высокой скорости выполнения и относительно высокой точности результатов (при выполнении ряда условий).

Как известно, суть РФА заключается в облучении образца рентгеновским излучением, благодаря чему образец начинает флуоресцировать, т.е. испускать волны

различных спектров. Диапазоны излучаемых спектров зависят от состава исследуемого образца.

Рентгенофлуоресцентный анализ бывает качественным, полуколичественным и количественным [7].

В ходе качественного РФА определяется только состав образца, без уточнения долей каждого из определяемых компонентов в общем составе.

В ходе полуколичественного анализа определяется приблизительное содержание входящих в состав образца компонентов путём соотнесения интенсивности излучения различных спектров с ограниченным количеством заложенных в программно-аппаратном обеспечении прибора-анализатора (спектрометра) значениями стандартных образцов. Эти значения стандартных образцов представляют собой наборы интенсивностей излучений, поставленных в соответствие содержанию (зачастую в процентах) определяемых компонентов в пробе. Такой анализ не обладает высокой точностью, поскольку набор значений стандартных образцов, заложенных в спектрометр, является ограниченным, а также характеристики электронно-лучевой трубки зачастую начинают изменяться со временем, поэтому интенсивности спектров излучений у одной и той же пробы в разные моменты времени могут отличаться на какую-то величину.

В ходе количественного рентгенофлуоресцентного анализа проводится калибровка прибора перед началом работы. Она может проводиться раз в сутки, раз в смену, перед съёмкой каждой новой партии проб, перед началом съёмки проб определённой номенклатуры или перед съёмкой каждой пробы. В ходе калибровки снимаются стандартные образцы с заранее известным содержанием определяемых компонентов. В ходе последующих измерений учитывается смещение линий их спектров при определении анализируемых компонентов в исследуемом образце. Такой вид анализа является наиболее точным по сравнению с другими видами РФА, однако время его проведения превышает время проведения качественного и полуколичественного рентгенофлуоресцентного анализа.

Таким образом, можно сделать вывод, что задача проведения РФА с высокой точностью за небольшое время является актуальной. Одним из возможных вариантов её решения может быть объединение преимуществ количественного и полуколичественного анализа [8].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Рентгенофлуоресцентные анализаторы (РФА спектрометры) – это приборы для определения концентрации химических элементов в монолитных и многослойных образцах методом рентгеновской флуоресценции.

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия (общепринятое обозначение - XRF, РФА, РФС) - метод анализа, используемый для определения концентраций элементов от Бериллия (№4) до Урана (№92) в диапазоне от долей ppm до 100% в веществах и материалах различного происхождения. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) широко распространен как в промышленности, так и в науке - благодаря своей универсальности, точности и скорости измерений, а также простоте эксплуатации.

Используется метод, основанный на принципе измерения спектра вторичного рентгеновского излучения. Первичные рентгеновские лучи, создаваемые рентгеновской трубкой, облучают анализируемую пробу и вызывают вторичное рентгеновское излучение, спектр которого зависит от элементного состава пробы. В качестве источника возбуждения используется рентгеновская трубка. Расчет массовой доли анализируемых элементов основан на зависимости интенсивности излучения от его массовой доли в пробе. При расчете используется безэталоный вариант метода фундаментальных параметров.

Исследуемый образец облучается рентгеновской трубкой. В результате взаимодействия рентгеновского излучения с веществом в используемом образце возникает вторичное флуоресцентное излучение, в спектре которого присутствуют характеристические линии тех элементов, которые входят в состав образца. Наличие в спектре линий данного элемента свидетельствует о присутствии его в образце, а интенсивность этих линий позволяет судить о концентрации элементов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе [9] авторы описывают применение методики рентгенофлуоресцентного анализа золота в ювелирных сплавах, которая как раз сочетает в себе преимущества количественного и полуколичественного анализа. В её основу положена линейная регрессия, устанавливающая связь между содержанием золота в пробе и интенсивностями излучения входящих в анализируемый сплав элементов. Выбранное методами влияющего фактора и оценки корреляции невязок с влияющим фактором

уравнение регрессии учитывает влияние на интенсивность линии золота таких элементов, как Ag, Cu, Zn, Ni и Pd. Для нахождения коэффициентов линейной регрессии решают систему линейных алгебраических уравнений, для составления которой используются виртуальные градуировочные образцы (ВГО) – результаты анализа реальных проб (интенсивности рентгеновских линий элементов и значения содержания золота, полученные методом пробирного анализа), размещённые в электронной базе данных (БД). ВГО, для которых интенсивности линей элементов близки к измеренным для анализируемой пробы, выбирают из БД с помощью фильтра: для каждого из элементов (металлов) в пробе определяют своё значение фильтра [9].

Как резюмируют авторы работы, применение разработанной методики позволило значительно сократить время анализа, при этом погрешность результатов определения золота не превышает 0.13%, что сопоставим с методом пробирного анализа [9].

Описанная выше методика оказалась работоспособной, поскольку химический состав ювелирных сплавов регламентирован ГОСТ 30649-99 «Сплавы на основе благородных металлов. Марки.», т.е. содержания входящих в их состав является регламентированным. Аналогично можно рассуждать и при анализе не только вторичного (например, ювелирного лома), но и минерального сырья. Если добыча ведётся на одном месторождении, то минеральный состав сырья должен быть примерно одинаковым или изменяться плавно по мере разработки месторождения. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод, что между содержаниями компонентов такого сырья могут быть найдены зависимости, т.е. для определения основного компонента может быть применён регрессионный анализ, как в описанной выше методике.

Таким образом, может быть составлен алгоритм по разработке подобного рода методик:

1. Определить основной компонент, содержание которого в образце является наиболее критичным (в примере выше таким компонентом было золото).
2. Определить состав анализируемого сырья путём проведения ряда испытаний методами анализа с высокой точностью.
3. Собрать достаточный объём статистических данных, которые включают в себя интенсивности излучений образца, полученные на рентгеновском спектрометре, соотнесённые с точным содержанием основного компонента в каждом таком образце. Объём статистической выборки должен быть достаточен для того, чтобы она могла

считаться репрезентативной. Личная рекомендация автора работы – не менее 2000 измерений.

4. Подобрать наиболее подходящую форму регрессии для решения поставленной задачи и оценить её применимость, как это было сделано, например, в работе [10].

5. Провести лабораторные испытания на реальных пробах, численность которых не меньше объёма обучающей выборки.

6. При необходимости внести корректировки и вернуться к шагу 5. В случае отсутствия корректировок перейти к шагу 7.

7. Зарегистрировать методику (если необходимо).

8. Запустить процесс внедрения методики в промышленную эксплуатацию.

### **ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Описанный выше алгоритм может оказаться полезен только для анализа материалов, имеющих относительно схожий состав. В случае несоблюдения этого условия анализ такого рода либо будет невозможен, либо необходимо для его проведения накопить достаточный объём статистики для проведения регрессионного анализа.

Данное обстоятельство обуславливает ограниченность применимости такого подхода. Однако в тех сферах, где он применим, его эффективность (высокая точность при высокой скорости) может оказаться значительной.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В статье рассмотрен один из вариантов применения рентгенофлуоресцентного анализа совместно с использованием регрессии. Кроме того, приведён алгоритм формирования подобного рода методик анализа. Данный алгоритм может быть полезен тем специалистам, которые занимаются рентгеноспектральным анализом материалов, состав которых во времени не изменяется или изменяется плавно (чтобы можно было успевать накапливать новую статистику).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Villarraga-Gómez H., Herazo E.L., Smith S.T. X-ray computed tomography: from medical imaging to dimensional metrology. *Precision Engineering*. 2019; 60: 544-569. <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2019.06.007>
- [2] Zhao Y., Hu X., Li X. Analysis of the intra-aggregate pore structures in three soil types using X-ray computed tomography. *Catena*. 2020; 193: 104622. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104622>
- [3] Borisov R.V., Bragin V.I., Usmanova N.F., Plotnikova A.A. Occurrence and Mobility of Gold in Old Milltailings. *J Min Sci*. 2020; 56: 126–135. <https://doi.org/10.1134/S1062739120016564>
- [4] Петров П.П., Тарасов П.П., Прядезников Б.Ю., Прядезникова А.А., Бекянов И. И. Морфология частиц и рентгеноспектральный микроанализ частиц рудного материала железомарганцевой руды Ленского рудного поля Республики Саха (Якутия), восстановленного в среде водородом. *Современные инновации, системы и технологии*. 2023; 3(2): 0401-0410. <https://doi.org/10.47813/2782-2818-2023-3-2-0401-0410>
- [5] Silachyov I.Y. Combination of Instrumental Neutron Activation Analysis with X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Rare-Earth Elements in Geological Samples. *Journal of Analytical Chemistry*. 2020; 75(7): 878–889. <https://doi.org/10.1134/S106193482007014X>
- [6] Митишова Н.А. Обоснование технологических решений по предотвращению взрывов сульфидной пыли при подземной разработке месторождений колчеданных руд: диссертация ... кандидата технических наук: 25.00.22. М.: ИПКОН РАН; 2020. 157.
- [7] Доросинский А. Ю. Применение физико-технических методов для выявления причин отказов проволочных резисторов. *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки*. 2020; 1(53): 58-69. <https://doi.org/10.21685/2072-3059-2020-1-6>
- [8] Kovalev I., Gruzenkin D., Juraeva M., Gafforov A., Podoplelova V., Borovinsky D. Algorithm for applying regression analysis to determine the concentration of the main component in mineral raw materials by X-ray fluorescence method. *E3S Web of Conference*. 2023; 417: 01010. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341701010>

- [9] Хабеев И.А., Царенко В.А., Хабеев С.И., Чехмарев В.С., Грузенкин Д.В. Разработка и внедрение методики рентгенофлуоресцентного определения золота в ювелирных сплавах в аналитическом центре ОАО «Красцветмет». Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020; 86(6):14-23. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-14-23>
- [10] Носков С. И. О методе смешанного оценивания параметров линейной регрессии. Информационные технологии и математическое моделирование в управлении сложными системами. 2019; 1: 41–45.

## REFERENCES

- [1] Villarraga-Gómez H., Herazo E.L., Smith S.T. X-ray computed tomography: from medical imaging to dimensional metrology. Precision Engineering. 2019; 60: 544-569. <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2019.06.007>
- [2] Zhao Y., Hu X., Li X. Analysis of the intra-aggregate pore structures in three soil types using X-ray computed tomography. Catena. 2020; 193: 104622. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104622>
- [3] Borisov R.V., Bragin V.I., Usmanova N.F., Plotnikova A.A. Occurrence and Mobility of Gold in Old Milltailings. J Min Sci. 2020; 56: 126–135. <https://doi.org/10.1134/S1062739120016564>
- [4] Petrov P.P., Tarasov P.P., Pryadeznikov B.Yu., Pryadeznikova A.A., Bekyanov I. I. Morfologiya chastic i rentgenospektral'nyj mikroanaliz chastic rudnogo materiala zhelezomargancevoj rudy Lenskogo rudnogo polya Respubliki Saha (Yakutiya), vosstanovlennogo v srede vodorodom. Sovremennye innovacii, sistemy i tekhnologii. 2023; 3(2): 0401-0410. <https://doi.org/10.47813/2782-2818-2023-3-2-0401-0410> (In Russian)
- [5] Silachyov I.Y. Combination of Instrumental Neutron Activation Analysis with X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Rare-Earth Elements in Geological Samples. Journal of Analytical Chemistry. 2020; 75(7): 878–889. <https://doi.org/10.1134/S106193482007014X>
- [6] Mitishova N.A. Obosnovanie tekhnologicheskikh reshenij po predotvrashcheniyu vzryvov sul'fidnoj pyli pri podzemnoj razrabotke mestorozhdenij kolchedannyh rud: dissertaciya ... kandidata tekhnicheskikh nauk: 25.00.22. M.: IPKON RAN; 2020. 157. (In Russian)
- [7] Dorosinskij A. Yu. Primenenie fiziko-tekhnicheskikh metodov dlya vyyavleniya prichin otkazov provolochnyh rezistorov. Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Povolzhskij region.



- Tekhnicheskie nauki. 2020; 1(53): 58-69. DOI 10.21685/2072-3059-2020-1-6. (In Russian)
- [8] Kovalev I., Gruzenkin D., Juraeva M., Gafforov A., Podoplelova V., Borovinsky D. Algorithm for applying regression analysis to determine the concentration of the main component in mineral raw materials by X-ray fluorescence method. E3S Web of Conference. 2023; 417: 01010. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341701010>
- [9] Habeev I.A., Carenko V.A., Habeev S.I., Chekhmarev V.S., Gruzenkin D.V. Razrabotka i vnedrenie metodiki rentgenofluorescentnogo opredeleniya zolota v yuvelirnyh splavah v analiticheskom centre OAO «Krascvetmet». Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2020; 86(6):14-23. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-14-23> (In Russian)
- [10] Noskov S. I. O metode smeshannogo ocenivaniya parametrov linejnoy regressii. Informacionnye tekhnologii i matematicheskoe modelirovanie v upravlenii slozhnymi sistemami. 2019; 1: 41–45. (In Russian)

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Грузенкин Денис Владимирович**, старший преподаватель, кафедра программной инженерии, Институт космических и информационных технологий Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

**Denis Gruzenkin**, Senior Lecturer, Department of Software Engineering, Institute of Space and Information Technologies, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

*Статья поступила в редакцию 26.10.2023; одобрена после рецензирования 13.12.2023; принята к публикации 15.12.2023.*

*The article was submitted 26.10.2023; approved after reviewing 13.12.2023; accepted for publication 15.12.2023.*