

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ И ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОМОГЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ОТСУТСТВИИ АДЕКВАТНЫХ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ

Б.Д. Калинин, Р.И. Плотников

ООО «Прецизионные Технологии», Санкт-Петербург
kalinin_boris@mail.ru

Поступила в редакцию 5 ноября 2010 г.

Рассматриваются вопросы количественного рентгенофлуоресцентного определения в анализируемых пробах легирующих и примесных элементов в случае отсутствия однотипных стандартных образцов для проведения градуирования. Предложен простой способ решения этой задачи с использованием имеющихся в наличии других типов стандартных образцов. Экспериментальная проверка способа при определении содержания меди в алюминиевых сплавах по градуировочной функции меди в углеродистых и легированных сталях, при определении содержания меди в сталях по градуировочной функции никеля в сталях и при определении содержания меди в алюминиевых сплавах при использовании градуировочной функции никеля в углеродистых сталях показала результаты, удовлетворяющие требованиям ГОСТов на выполнения этих определений.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, легирующие элементы, следовые содержания элементов, стандартные образцы, абсорбционный фактор, градуирование, чувствительность, переход на другую основу.

Калинин Борис Дмитриевич – доктор технических наук.

Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

Опубликовано 170 печатных работ, в том числе монография и 7 изобретений и патентов.

Плотников Роберт Исаакович – кандидат технических наук.

Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

Опубликовано около 400 печатных работ, в том числе 2 монографии и 28 изобретений и патентов.

Одной из распространенных задач, возникающих в аналитических лабораториях, применяющих рентгенофлуоресцентный анализ, является экспрессное определение содержания легирующих и примесных элементов в поступающих на анализ разнообразных материалах. Эти элементы могут являться наиболее важными компонентами ряда материалов, определяя многие их качества, физические и эксплуатационные свойства, что требует высокой точности определения этих элементов. Обычно это достигается проведением градуирования рентгеновского спектрометра с применением стандартных образцов состава (СО) с известными содержаниями определяемого элемента.

Используемые для этой цели СО должны быть изготовлены из того же материала, что и анализируемые пробы, т.е. быть близкими по химическому составу к анализируемым пробам. При отсутствии адекватных СО возможно применение способа, получившего название способ фундаментальных параметров (СФП) - применение фундаментальных зависимостей интенсивностей спектральных линий от химического состава образцов [1], для реализации которого измеряют образцы сравнения и рассчитывают функциональную зависимость. Затем, после измерения интенсивностей спектральных линий в пробах, с помощью этой зависимости рассчитывают содержания элементов в них. В качестве

образцов сравнения выбирают образцы с высоким содержанием элементов или одноэлементные образцы ($C_i = 100$ мас. %). Недостатком этого способа является низкая точность определения содержаний примесей¹. Кроме того, реализация СФП возможна только при наличии специального программного обеспечения, которое не всегда присутствует в обязательном программном обеспечении используемых на практике рентгеновских спектрометров.

В настоящей работе предлагается упрощенный способ проведения градуирования и анализа с использованием имеющихся комплектов СО (референтных), не принадлежащих к тому типу материала, для которого надо определить содержания легирующих элементов и примесей.

Предлагаемый способ заключается в проведении следующих операций:

- измеряют скорости счета аналитических линий и получают градуировочные характеристики выбранных элементов (**Не обязательно совпадающих с контролируемыми элементами в реальных пробах!**) по имеющимся стандартным образцам состава референтного материала;
- измеряют интенсивности аналитических линий контролируемых элементов в образцах анализируемого материала;
- по градуировочным характеристикам референтных СО рассчитывают ориентировочные содержания контролируемых элементов в анализируемом материале;
- рассчитывают чувствительность измерения для контролируемых элементов в референтном материале;
- для одноэлементных образцов измеряют интенсивности аналитических линий контролируемых элементов (могут быть измерены СО с высоким содержанием контролируемых элементов с последующим пересчетом интенсивности для одноэлементных образцов);
- по фундаментальным зависимостям рассчитывают чувствительность измерения для аналитических линий контролируемых элементов в анализируемом материале;
- рассчитывают отношения чувствительностей измерений в анализируемом и референтном материалах;

1 Примечание редакции. Относительная погрешность определений элементного состава способом фундаментальных параметров оказывается очень малой для подавляющего большинства однородных многокомпонентных материалов. Для реализации этого способа используется весьма ограниченное число стандартных образцов, состав которых по возможности охватывает вариации состава проб, в том числе и примесных элементов. О достоинствах этого способа свидетельствует тот факт, что все крупные зарубежные фирмы, выпускающие рентгенофлуоресцентные спектрометры, включают сейчас этот способ в свое программное обеспечение.

- умножением на это отношение полученных выше ориентировочных содержаний контролируемых элементов получают содержание контролируемых элементов в исследуемом материале.

Интенсивность рентгеновской флуоресценции при постоянных условиях возбуждения можно представить как функционал от влияющих факторов: поглощение первичного и флуоресцентного излучения пробой, избирательное возбуждение, влияние полихроматичности первичного излучения, эффекты возбуждения рассеянным излучением, эффекты более высоких порядков.

Для простейшего случая (мономатричное возбуждение при отсутствии дополнительного возбуждения) можно записать:

$$I_i = F[\mu(C)] = \frac{k_i C_i}{\mu_i^{np} + \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} \mu_{2i}^{np}} = k_i \frac{C_i}{\mu_i^{np}}, \quad (1)$$

где k_i - постоянный множитель, μ_{1i}^{np} , μ_{2i}^{np} - массовые коэффициенты поглощения первичного и флуоресцентного излучения пробой; μ_i^{np} - их суперпозиция; $\sin \varphi / \sin \psi$ - коэффициент, учитывающий геометрию спектрометра (φ и ψ - соответственно углы падения первичного и отбора флуоресцентного излучения).

Количественной характеристикой зависимости интенсивности аналитической линии элемента в материалах с разной основой (основной элемент материала) являются абсорбционные факторы

$$P_i = \frac{\mu_1^H + n\mu_i^H}{\mu_1^i + n\mu_i^i}$$

- отношение абсорбционных свойств наполнителя к абсорбционным свойствам определяемого элемента [2, 3], где μ_1^H и μ_i^H - массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения элементом основы (наполнителем, матрицей) H ; μ_1^i и μ_i^i - массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения элементом i ; $n = \sin \varphi / \sin \psi$ - геометрический фактор.

Тогда выражение для интенсивности флуоресценции можно записать в виде

$$J_i = J_{i0} \left(\frac{C_i}{C_i + P_i(1 - C_i)} \right). \quad (2)$$

Расчет абсорбционных факторов по формуле

$$P_i^H = \frac{C_i(J_{i0} - J_i)}{J_i(1 - C_i)}, \quad (3)$$

где J_i и J_{i0} - скорости счёта интенсивности аналитической линии в матрице и в одноэлементном образце, проводят по программе расчета теоретических интенсивностей с учетом всех влияющих факторов [4], что позволяет учесть

также влияние полихроматичности первичного излучения и вторичного возбуждения.

Расчетные зависимости, иллюстрирующие зависимость относительных интенсивностей $K\alpha$ линии меди от концентрации в алюминии (крив. 1) и в железе (крив. 2), приведены на рис. 1.

Градуировочные характеристики рассчитаны для спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» (производство НПО «Спектрон», Санкт-Петербург); расчет проведен для рентгеновской трубки прострельного типа БХ-7 с серебряным анодом, напряжение на аноде 40 кВ, окно Be 0,2 мм, толщина анода 5 мкм, угол падения электронов на анод 90° , угол падения первичного излучения $\varphi = 80^\circ$, угол отбора флуоресцентного излучения $\psi = 30^\circ$.

Как следует из рис. 1, при одном и том же содержании меди интенсивность ее спектральной линии в разных наполнителях может меняться в несколько раз, что особенно выражено для малых содержаний. Это не позволяет непосредственно применять градуирование, полученное для одного материала, при определении содержаний тех же элементов в другом материале.

Важной аналитической характеристикой является чувствительность измерений (наклон градуировочного графика: количество импульсов счета, приходящихся на 1 мас. % содержания элемента в секунду = имп/(с·мас. %) или дифференциальная чувствительность), которую

можно получить дифференцированием по концентрации C формулы (2):

$$\eta = \frac{\partial J}{\partial C} = \frac{J_0 P}{[P + C(1 - P)]^2} \cdot \quad (4)$$

В результате расчета могут быть получены чувствительности измерения для меди в алюминии (η_{Cu}^{Al}), для меди в железе (η_{Cu}^{Fe}) и отношения чувствительностей $K = (\eta_{Cu}^{Fe})/(\eta_{Cu}^{Al})$.

Если для определения содержания меди в алюминиевом сплаве использовать градуировочную характеристику для меди в углеродистых сплавах, то результат этого определения необходимо умножить на коэффициент K .

Для оценки соответствия рассчитанных и экспериментальных значений метрологических параметров анализа, применили методику, описанную в работе [3]. В табл. 1 приведены рассчитанные и экспериментальные значения метрологических параметров (статистической погрешности измерения концентрации элемента σ_c , чувствительности $\partial I/\partial C$ и предела обнаружения C_0), полученных при градуировании по комплексу СО углеродистых и легированных сталей УГ0-УГ9 (производства ЗАО Институт стандартных образцов г. Екатеринбург) на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-G». Измерение и расчет статистической погрешности определения средних содержаний элемента в углеродистых сталях (\bar{C}) проводили при экспозиции T , указанной в таблице, расчет предела обнаружения - при экс-

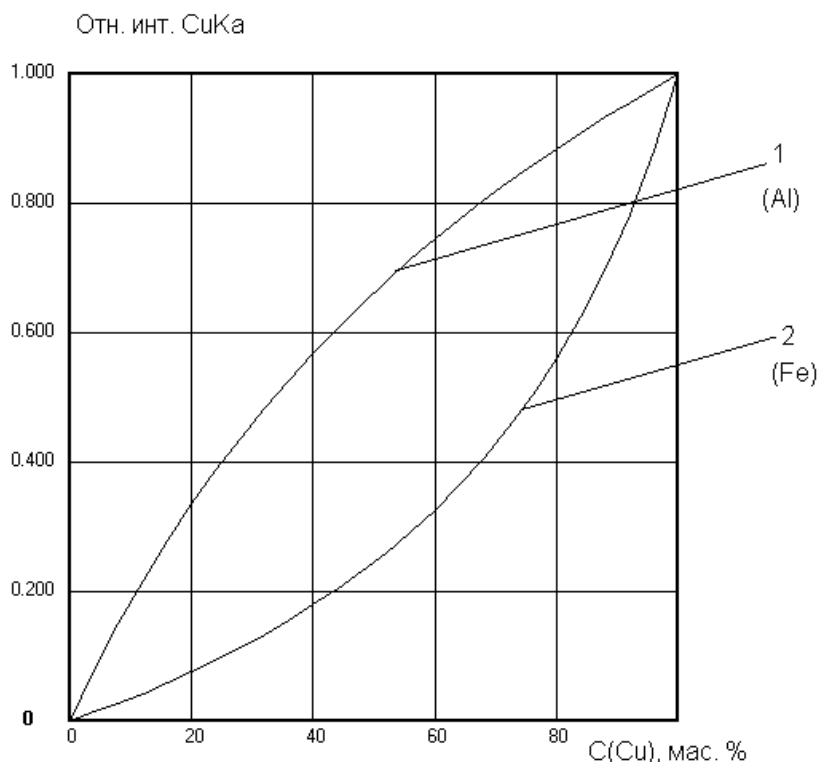


Рис. 1. Расчетные зависимости относительной интенсивности линии $CuK\alpha$ (Отн. инт. $CuK\alpha$) от концентрации меди $C(Cu)$ в алюминии (1) и в железе (2)

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных метрологических показателей при градуировании углеродистых и легированных сталей на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-G»

Элемент, спектральная линия	\bar{C} , мас. %	σ_c , мас. %			$\partial I/\partial C$, имп/(с·мас. %)		C_0 , мас. % T = 100 с	
		расчет	эксперимент	T, с	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
VKa	0.5	0.0067	0.0090	20	690	690	0.0019	0.0020
CrKa	1	0.0073	0.0062	20	2100	2200	0.0015	0.0016
MnKa	0.5	0.0044	0.0035	20	2560	2270	0.0017	0.0018
NiKa	1	0.0083	0.0065	10	2520	2730	0.0019	0.0019
CuKa	0.5	0.0049	0.0040	20	3220	2880	0.0041	0.0036
NbKa	0.1	0.0032	0.0045	30	580	580	0.0026	0.0031
MoKa	1	0.0097	0.0120	30	490	470	0.0034	0.0040
WLa1	1	0.013	0.011	10	1120	1150	0.0076	0.0060

позиции 100 с. Получено удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных параметров: полное совпадение чувствительности измерений достигается для ванадия и ниобия, а максимальное расхождение наблюдается для марганца -12 отн. %, что позволяет применить способ определения содержания элемента по градуировочной характеристики другого элемента с использованием отношения чувствительностей измерения.

Экспериментальную проверку способа проводили на портативном рентгеновском сканирующем спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» в режиме, используемом при проведении расчета, при силе анодного тока 0,100 мА и экспозиции 100 с.

Градуировочная характеристика для меди была получена по комплексу СО углеродистых и легированных сталей РГ24-РГ31 (производства ЗАО Институт стандартных образцов г. Екатеринбург). По данной градуировке необходимо было определить медь в СО А4431-А4435 алюминиевых сплавов марок АМц, АМцС и ММ производства ЗАО «МЦЕНСКПРОКАТ» (лаборатория стандартных образцов, г. Мценск).

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости результатов измерения скоростей счета на линии $CuK\alpha$ в государственных стан-

дартных образцах (**ГСО**) алюминиевых сплавов (крив. 1) и углеродистых сталей (крив. 2).

Средние содержания меди (\bar{C}_{Cu}) в алюминиевых сплавах марок АМц, АМцС, ММ и в СО углеродистых и легированных сталей РГ24-РГ31 приведены в табл. 2. В этой же таблице приведены ориентировочные содержания элементов основы, диапазон содержания меди ($C_{Cu\ min} - C_{Cu\ max}$) и остальные элементы, присутствующие в сплавах этих марок.

Для этих средних составов были рассчитаны абсорбционные факторы P_i^H по формуле (3). Для меди в углеродистых и легированных сталях получено значение $P_{Cu}^{Fe} = 3.04$; для меди в алюминиевых сплавах - $P_{Cu}^{Al} = 0.533$.

Рассчитанная интенсивность образца 100 мас. % меди I_0 составила 1092900 имп/с.

Расчет чувствительности измерений для меди в алюминиевых сплавах по формуле (4) дал значение $\eta_{Cu}^{Al} = 20424.8$ имп/(с·мас. %). Экспериментальное значение чувствительности измерений для меди в углеродистых сталях составило $\eta_{Cu}^{Fe} = 3770.6$ имп/(с·мас. %). Отношение чувствительностей измерений составило

$$K = \eta_{Cu}^{Fe} / \eta_{Cu}^{Al} = 20424.8 / 3770.6 = 0.185.$$

По градуировочной зависимости для меди в углеродистых и легированных сталях были

Таблица 2

Характеристика химического состава алюминиевых сплавов марок АМц, АМцС, ММ и стандартных образцов углеродистых легированных сталей комплектов РГ24-РГ31

Материал	Основа (мас. %)	\bar{C}_{Cu} , мас. %	$C_{Cu\ min} - C_{Cu\ max}$, мас. %	Остальные элементы
Al-сплав	Al (96)	0,23	0,08 – 0,45	Si, Mn, Ti, Zn, Ni, Mg, Fe, Cr, Be, Zr
Сталь	Fe (96)	0,27	0,01 – 1,20	C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo, Co, Ti, Al, P, S, W, V, Nb

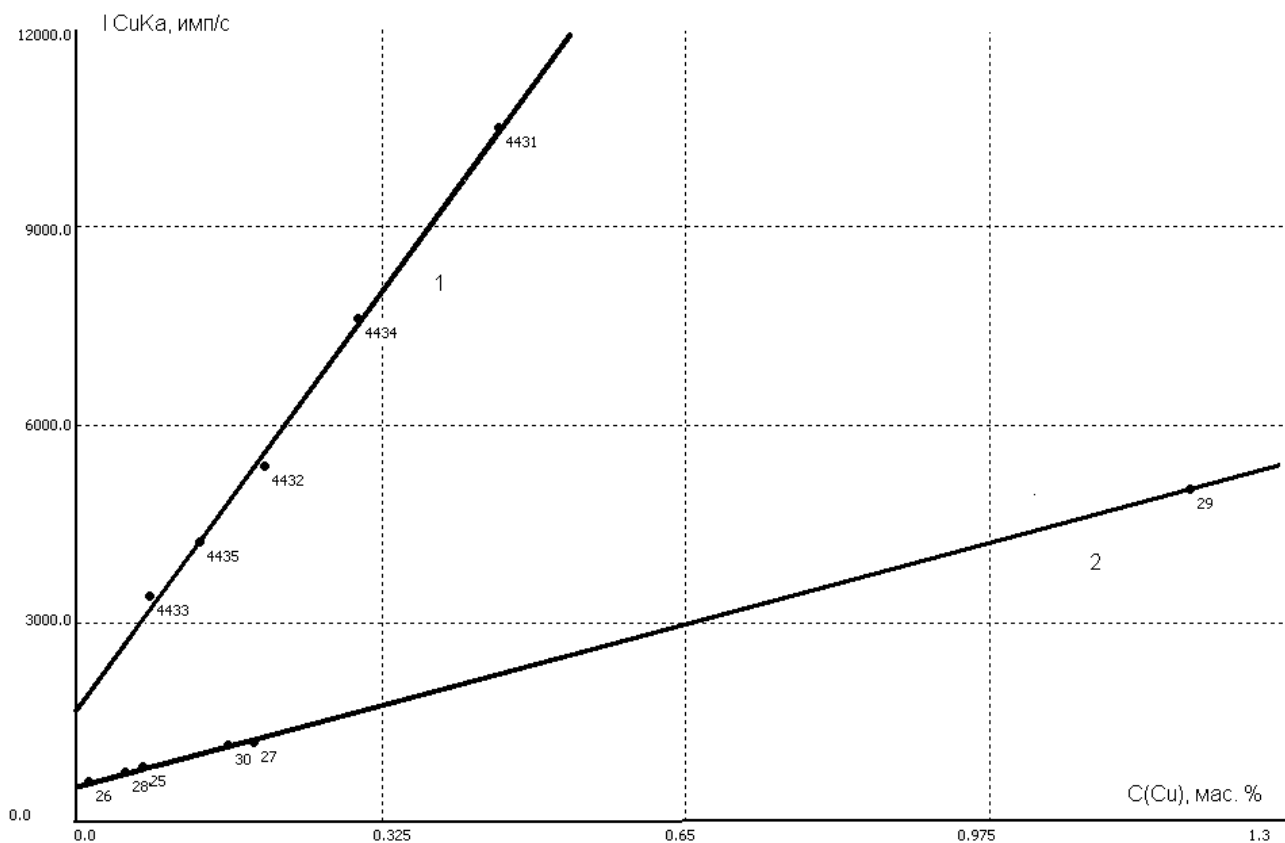


Рис. 2. Экспериментальные зависимости результатов измерения скоростей счета на линии $CuK\alpha$ в стандартных образцах алюминиевых сплавов (1) и в углеродистой стали (2)

рассчитаны ориентировочные содержания меди в алюминиевых сплавах (C_{Cu} {1}) и затем умножены на отношение чувствительностей измерений; результатом определения является концентрация меди (C_{Cu} {2}). Результаты приведены в табл. 3. В этой же таблице для каждого ГСО также приведены скорости счета интенсивности аналитических линий за вычетом фоновой составляющей, аттестованные содержания меди

C_{Cu} и абсолютные погрешности аттестованных значений при доверительной вероятности 0,95 в массовых процентах ($\Delta_{атт}$), абсолютные расхождения между рассчитанными и аттестованными значениями содержаний (ΔC_{Cu}), требования к точности определения элементов согласно соответствующего ГОСТа [5].

В табл. 4 приведены результаты расчета содержания меди в углеродистых сталях

Таблица 3

Результаты определения содержания меди в алюминиевых сплавах при использовании градуировки по меди в углеродистых сталях, мас. %

Операция	ГСО	I_{Cu} , имп/с	$C_{Cu} \pm \Delta_{атт}$	C_{Cu} {1}	C_{Cu} {2}	ΔC_{Cu}	Δ_{Cu} [5]
Градуирование	РГ25	285	0.07*	0.076	-	0.006	0.016
	РГ26	51	0.011±0.001	0.014	-	0.003	0.007
	РГ27	659	0.188±0.004	0.175	-	-0.013	0.024
	РГ28	191	0.050±0.002	0.051	-	0.001	0.016
	РГ29	4490	1.19±0.01	1.191	-	0.001	0.08
	РГ30	612	0.161±0.003	0.163	-	0.002	0.024
Определение	ГСО	I_{Cu} , имп/с	$C_{Cu} \pm \Delta_{атт}$	C_{Cu} {1}	C_{Cu} {2}	ΔC_{Cu}	Δ_{Cu} [6]
	A4431	8776	0.45±0.02	2.328	0.431	-0.019	0.06
	A4432	3652	0.2±0.01	0.969	0.179	-0.021	0.04
	A4433	1671	0.077±0.004	0.444	0.082	0.005	0.02
	A4434	5880	0.30±0.01	1.560	0.289	-0.011	0.06
A4435	2492	0.13±0.01	0.661	0.122	-0.008	0.04	

Примечание: * - ориентировочное значение массовой доли элемента.

Таблица 4

Результаты определения содержания меди в углеродистых сталях (Определение 1) и алюминиевых сплавах (Определение 2) при использовании градуирования по никелю в углеродистых сталях, мас. %

Операция	ГСО	I_{Ni} , имп/с	$C_{Ni} \pm \Delta_{атт}$	$C_{Ni} \{1\}$	$C_{Ni} \{2\}$	ΔC_{Ni}	$\Delta_{Ni} [5]$
Градуирование	РГ25	108	0.046±0.001	0.051	-	0.005	-
	РГ26	142	0.06*	0.065	-	0.005	0.016
	РГ27	314	0.135±0.002	0.134	-	-0.001	0.024
	РГ28	377	0.154±0.003	0.160	-	0.006	0.024
	РГ29	11881	4.8±0.02	4.802	-	0.002	0.1
	РГ30	1475	0.62±0.01	0.603	-	-0.017	0.06
Определение 1	ГСО	I_{Cu} , имп/с	$C_{Cu} \pm \Delta_{атт}$	$C_{Cu} \{1\}$	$C_{Cu} \{2\}$	ΔC_{Cu}	$\Delta_{Cu} [5]$
	РГ25	285	0.07*	0.115	0.079	0.009	0.016
	РГ26	51	0.011±0.001	0.021	0.014	0.003	0.007
	РГ27	659	0.188±0.004	0.266	0.183	-0.005	0.024
	РГ28	191	0.050±0.002	0.077	0.053	0.003	0.016
	РГ29	4490	1.19±0.01	1.814	1.246	0.056	0.08
РГ30	612	0.161±0.003	0.247	0.170	0.009	0.024	
Определение 2	ГСО	I_{Cu} , имп/с	$C_{Cu} \pm \Delta_{атт}$	$C_{Cu} \{1\}$	$C_{Cu} \{2\}$	ΔC_{Cu}	$\Delta_{Cu} [6]$
	A4431	8776	0.45±0.02	3.546	0.429	-0.021	0.06
	A4432	3652	0.2±0.01	1.475	0.179	-0.021	0.04
	A4433	1671	0.077±0.004	0.675	0.082	0.005	0.02
	A4434	5880	0.30±0.01	2.376	0.287	-0.013	0.06
	A4435	2492	0.13±0.01	1.007	0.122	-0.008	0.04

Примечание: * - ориентировочное значение массовой доли элемента.

(Определение 1) при использовании градуирования по никелю в углеродистых сталях. Отношение чувствительностей измерений в этом случае составило

$$K = \eta_{Ni}^{Fe} \eta_{Cu}^{Al} = 2478.1/3608.2 = 0.6868$$

(оценка дифференциальной чувствительности меди в стали 3608.2 отличается от экспериментального значения 3770.6).

В табл. 4 (Определение 2) приведены результаты расчета содержания меди в алюминиевых сплавах при использовании градуировки по никелю в углеродистых сталях. Отношение чувствительностей измерений здесь составило

$$K = \eta_{Ni}^{Fe} \eta_{Cu}^{Al} = 2478.1/20424.8 = 0.121.$$

Численные значения расхождений удовлетворяют требованиям к точности определения элементов, согласно соответствующим ГОСТам. Приведенные данные свидетельствуют о возможности высокоточного рентгенофлуоресцентного определения легирующих элементов примесей в разнообразных материалах, имея ограниченный набор дорогостоящих комплектов стандартных образцов. Точность предлагаемого способа определения содержания зависит от точности оценки чувствительности измерений определяемого элемента в исследуемом материале. Поскольку высокую точность оценки чувствительности измерений можно получить для низких содержаний легирующих и примесных элементов в материалах с высоким содержанием

элемента основы, то это определяет область применимости предлагаемого способа.

ЛИТЕРАТУРА

- Criss J.W., Birks L.S. Calculation methods for fluorescent X-Ray spectrometry. Empirical coefficients v.s. fundamental Parameters // Anal. Chem. 1968. V. 40, № 7. P. 1080-1086.
- Калинин Б.Д., Плотноков Р.И Токтарева Е.Г. Инструментальная погрешность рентгеноспектрального анализа продуктов черной металлургии // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48, № 12. С. 26-28.
- Жижин И.П., Калинин Б.Д., Литинский А.В., Руднев А.В., Сафонов Л.А. Рентгенофлуоресцентные спектрометры серии «СПЕКТРОСКАН МАКС». Аналитические характеристики // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, №4. С. 463-469.
- Павлинский Г.В., Величко Ю.И., Ревенко А.Г. Программа расчета интенсивностей аналитических линий рентгеновского спектра флуоресценции.// Заводская лаборатория, 1977. Т. 43, № 4. С. 433-436.
- ГОСТ 28033-89. Сталь. Метод рентгенофлуоресцентного анализа.
- ГОСТ 11739.13-98. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения меди. Атомно-абсорбционный метод определения меди.

X-RAY DETERMINATION OF ALLOYING AND TRACE ELEMENTS IN HOMOGENEOUS MATERIALS IF THE ADEQUATE CALIBRATION SAMPLES ARE LACKING

B.D. Kalinin, R.I. Plotnikov

Quantitative X-Ray determination of alloying and trace elements in alloys and other homogeneous materials is regarded. The simply technique of solving this problem is offered. Experimental testing of this technique was realized at determination of Cu in Al alloys by calibration for Cu in steels, at determination of Cu in steels by calibration for Ni in steels and at determination of Cu in Al alloys by calibration for Ni in carbon steels. The accuracy of analysis corresponds to requirements of government standards.

Key words: X-ray analysis, alloying elements, trace element contents, standard samples, absorption factor, calibration, sensitivity, switching to another matrix.