

Рентгенофлуоресцентное определение содержания элемента в многокомпонентных образцах

***Б.Д. Калинин**

ООО «Прецизионные Технологии»,
Российская Федерация, 196066, Санкт-Петербург, ул. Алтайская, 12

*Адрес для переписки: Калинин Борис Дмитриевич, E-mail: kalinin_boris@mail.ru

Поступила в редакцию 25 сентября 2019 г., после исправления – 30 октября 2019 г.

Предлагается способ определения содержания одного элемента в многокомпонентных образцах. В известных способах рентгенофлуоресцентного анализа при построении градуировочной зависимости интенсивности аналитической линии определяемого элемента от его содержания для учета межэлементных влияний используются стандартные образцы состава или применяется способ фундаментальных параметров. Отличительная особенность предлагаемого способа при задаче определения содержания одного элемента в исследуемом материале – не требуется применения стандартных образцов и не требуется измерение интенсивностей аналитических линий других элементов, входящих в состав анализируемого образца для учета межэлементных влияний. Такой подход наиболее удобен и экономичен, когда требуется определять содержание одного или нескольких элементов в многокомпонентных материалах на простых одноканальных рентгеновских спектрометрах и анализаторах. Возможность реализации такого решения состоит в том, что по измеренной интенсивности аналитической линии определяемого элемента в одноэлементном образце и в исследуемом материале, расчёт содержания определяемого элемента производится с учётом абсорбционного фактора P_i^H – отношения абсорбционных свойств наполнителя к абсорбционным свойствам определяемого элемента. Расчёт абсорбционного фактора проводится по программе расчета теоретических интенсивностей с учетом всех влияющих факторов. Экспериментальная проверка способа проведена с использованием стандартных образцов состава сталей и латуней. Проведена теоретическая оценка эффективности способа при определении ниобия в цирконии и вредных примесей в органических материалах.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, определение одного элемента, многокомпонентные образцы, стали и сплавы, органические материалы, абсорбционный фактор.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 4, pp. 476-482

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.4.006

X-ray fluorescent determination of an element in the multi-component samples

***B.D. Kalinin**

“Pretsizion Tekhnologies” Co. Lt, ul. Altai, 12, St. Petersburg, 196066, Russian Federation

*Corresponding author: Boris D. Kalinin, E-mail: kalinin_boris@mail.ru

Submitted 25 September 2019, received in revised form 30 October 2019

A method for determining the content of one element in the multi-component samples is proposed. In the known methods of X-ray fluorescent analysis, the standard composition samples are used, or the fundamental parameters method is applied to determine the intensity of the analytical line of the defined element from the content in order to account for the inter-nutrient influences. A distinctive feature of the method in determining the content of one element in the material proposed by the current study does not require the use of standard samples and does not require the measurements of other elements that are part of the sample being analyzed to account for the inter-nutrient influences. This approach is most convenient and economical when it comes to determining the content of one or more elements in the multi-component materials on the simple single-channel X-ray spectrometers and analyzers. The possibility of implementing

such solution is based on using the measured intensity of the analytical line of the defined element in the single-element sample and in the material under study and calculating the content of the defined element with the record absorption factor of the P_i^H - the relationship of absorbent properties of filler to the absorption properties of the defined element. The calculation of the absorption factor is carried out using a program to compute the theoretical intensity considering all the influencing factors. Experimental testing of the proposed method was performed using the standard samples of steel and brass composition. A theoretical assessment of the effectiveness of the method in determining niobium in zirconium as well as harmful impurities in organic materials has been conducted.

Keywords: X-ray fluorescent analysis, definition of one element, multi-component samples, steel and alloys, organic materials, absorption factor.

ВВЕДЕНИЕ

В аналитических и исследовательских лабораториях, выполняющих анализ материалов на рентгеновских спектрометрах и анализаторах, существует задача определения примесей и легирующих элементов, поскольку они могут являться наиболее важными компонентами ряда материалов, определяя многие их качества, физические и эксплуатационные свойства. Часто встречаются задачи определения содержания только одного элемента. К таким задачам можно отнести:

- определение содержания главного легирующего или примесного компонента в конструкционных сталях при выпуске готовой продукции, при входном контроле поступающих конструкционных материалов при разбраковке и определении типа материала на складе;
- определение содержания цинка в литейных латунях, поскольку при отклонении содержания цинка от установленной нормы при литье могут образовываться раковины или отлитую деталь невозможно обработать на металлорежущем станке;
- определение содержания ниобия в циркониевых трубах и в циркониевых заглушках; эти трубы изготавливаются из сплавов марок КТЦ100, КТЦ110 и КТЦ125 (содержание ниобия соответственно: отсутствие, 0.9-1.1 и 2.4-2.7 % мас.). Циркониевая труба в комплекте с заглушкой применяется в теплообменных системах и как оболочка для активной зоны реакторов атомных электростанций;
- определение содержания вредных примесей свинца в красках, предназначенных для покраски внутренних помещений жилых, административных и производственных зданий;
- определение содержания вредных примесей свинца или мышьяка в пищевых продуктах или олова в упаковочных материалах, контактирующих с пищевыми продуктами;
- определение содержания посторонних примесей в особо чистых материалах;
- определение содержания рудного элемента при проведении поисковых работ.

Кроме обозначенных выше задач, существуют аналогичные задачи, потребность в решении которых существует на многих предприятиях. Для решения таких массовых задач приборостроительные фирмы разрабатывают специализированные методики выполнения измерений (**МВИ**). Так НПО «СПЕК-

ТРОН», выпускающая рентгеновские спектрометры, сопровождает свои приборы такими МВИ [1]:

- определение серы в нефти и нефтепродуктах;
- определение серы в автомобильном топливе;
- определение хлорорганических соединений в нефти;
- определение свинца в автомобильном бензине;
- определение диоксида кремния в воздухе рабочей зоны;
- определение золота в рудах и породах;
- определение алюминия в безоловянных бронзах.

Простейшим решением таких задач является экспериментальное измерение интенсивности аналитической линии I_{i0} определяемого элемента в одноэлементном образце, содержащего только этот элемент ($C_i = 100$ % мас.) и измерение интенсивности аналитической линии данного элемента I_i в известном исследуемом материале, и по формуле

$$C_i(\%) = (I_i / I_{i0}) \cdot 100 \quad (1)$$

определяют содержание контролируемого элемента в известном исследуемом материале.

ПРИМЕНЯЕМЫЕ АППАРАТУРА И ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Экспериментальные работы выполняли на рентгеновском спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» (производство НПО «СПЕКТРОН», г. Санкт-Петербург). Использовали рентгеновскую трубку БХВ-17 (анод Pd), кристаллы-анализаторы LiF [200], PET, C002; угол падения первичного излучения $\varphi = 55^\circ$, угол отбора флуоресцентного излучения $\psi = 40^\circ$. Проводили измерения скоростей счета интенсивности аналитических линий при напряжении на аноде рентгеновской трубки 40 кВ; силу тока рентгеновской трубки устанавливали в зависимости от содержания определяемого элемента и интенсивности измеряемой аналитической линии. Эти же условия возбуждения применяли при проведении теоретических расчетов.

Экспериментальные исследования реализовывали на ГСО сталей и латуней. Теоретическую оценку точности определения примесей проводили на моделях чистых материалов и органических материалов, точности определения рудного элемента – на моделях горных пород, точности определения легирующего элемента – на модели циркониевых сплавов.

С применением простейшего способа рентгенофлуоресцентного определения содержания элемента в материале по формуле (1) в ряде случаев можно получить удовлетворительные результаты. В качестве примера рассмотрено определение меди в латуни свинцовой марок ЛС59-1, ЛС60-1, ЛС63-3, ЛС64-2 и ЛС74-3 (ГОСТ 15527-2004. Сплавы медно-цинковые (латуни), обрабатываемые давлением). Проводили измерение аналитических линий в Государственных стандартных образцах (ГСО) для спектрального анализа комплекта М15 (производство ЗАО «МЦЕНСКПРОКАТ», г. Мценск). При измерениях интенсивности скорости счёта $I_{CuK\alpha}$ изменялись в диапазоне от 70 до 84 тыс. имп/с; для образца чистой меди скорость счёта $I_{CuK\alpha}$ составила 118.7 тыс. имп/с. При расчёте содержания меди в этих ГСО по формуле (1) среднее отклонение рассчитанных содержаний от аттестованных составило 0.84 % мас., что можно признать удовлетворительным для проведения разбраковки материала на складе. Однако при определении содержания цинка в этих ГСО при измерении интенсивности по свободной от спектральных наложений линии $ZnK\beta$ расчёт по формуле (1) даёт занижение результата более чем в два раза.

Такой результат объясняется формой зависимости интенсивности аналитических линий этих элементов в латунях: для аналитической линии $CuK\alpha$ эта зависимость практически прямая линия; для аналитической линии $ZnK\beta$ график заметно вогнутый. На рисунке представлена зависимость интенсивности аналитической линии $CuK\alpha$ от содержания меди в цинке (1) и зависимость интенсивности аналитической линии $ZnK\beta$ от содержания цинка в меди (2).

Расчёты показывают, что особенно большие погрешности могут возникать при определении содержания примесей в чистых материалах или

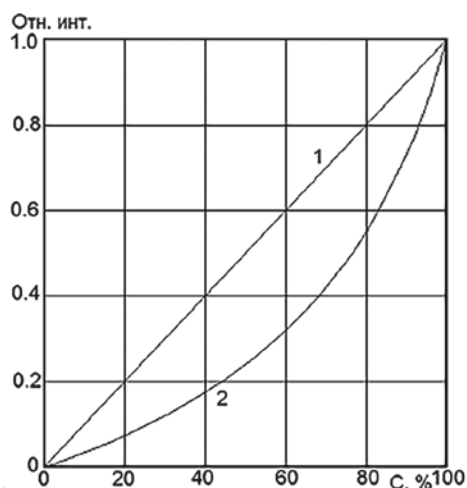


Рис. Зависимость интенсивностей аналитических линий $CuK\alpha$ от содержания меди в цинке (1) и $ZnK\beta$ от содержания цинка в меди (2).

Fig. Dependence of the $CuK\alpha$ analytical line on the copper content in zinc (1) and the dependence of the $ZnK\beta$ analytical line on zinc content in copper (2).

содержания рудного элемента в породе. Так, при определении десятых и сотых массовых процента железа в бериллии результат определения этим способом по формуле (1) даёт завышение в 80-86 раз при измерении интенсивности аналитической линии $FeK\alpha$; результат определения сотых и тысячных массовых процента золота в песках (SiO_2) даёт завышение в 10 раз при измерении интенсивности аналитических линий $AuL\alpha$ или $AuL\beta$; результат определения десятых долей массовых процента алюминия в золоте даёт занижение в 3.5 раза при измерении интенсивности аналитической линии $AlK\alpha$.

Из приведённых результатов эксперимента и расчётов можно сделать вывод, что простейший способ рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) не позволяет получить удовлетворительных результатов определения содержания элемента в известном материале, поскольку не позволяет учитывать влияние матрицы (кривизну аналитического графика), вмещающей определяемый элемент, и не позволяет учитывать межэлементные влияния. Необходимо применять способы РФА, учитывающие эти факторы.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для учета кривизны градуировочной зависимости и учета межэлементных влияний в рентгенофлуоресцентном анализе применяются способы множественной регрессии (СМР), теоретических поправок (СТП) и фундаментальных параметров (СФП). Для реализации этих способов необходимо измерение интенсивностей аналитических линий большинства элементов, составляющих анализируемый материал, и наличие стандартных образцов для проведения градуировки (СМР и СТП) и корректировки результата анализа на контрольный образец (СФП).

В предлагаемом способе учет кривизны аналитической зависимости и частично учет межэлементных влияний достигается тем, что для учёта свойств матрицы, вмещающей определяемый элемент, применяют корректирующие коэффициенты (факторы P_i^H) – отношения абсорбционных свойств наполнителя к абсорбционным свойствам определяемого элемента [2, 3]. Для реализации предлагаемого способа определения содержания элемента в известном материале необходим расчёт параметра поглощения определяемого элемента, рассчитанного для среднего состава известного материала, а также измерение интенсивности аналитической линии в анализируемом материале и измерение интенсивности аналитической линии образца, состоящего только из этого элемента. Необходимым условием проведения этих измерений является получение сопоставимых скоростей счёта при одинаковых значениях силы тока рентгеновской трубки или при приведении скоростей счёта к одному значению силы тока рентгеновской трубки.

Основным фактором, влияющим на интенсивность рентгеновской флуоресценции элемента в среде, является отношение абсорбционных свойств

наполнителя Н (остальная часть пробы без определяемого элемента) к абсорбционным свойствам определяемого элемента.

Для простейшего случая (монохроматическое возбуждение при отсутствии дополнительного возбуждения) можно записать теоретическое выражение для интенсивности спектральной линии:

$$J_i = F[\mu(C)] = J_{i0} \frac{C_i \mu_{1i}^i}{\mu_{1i}^{np} + \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} \mu_{2i}^{np}}, \quad (2)$$

где J_i и J_{i0} – скорости счёта интенсивности аналитических линий контролируемого элемента i с содержанием C_i в анализируемом образце и в одноэлементном образце ($C_i = 100$ % мас.); μ_{1i}^i – массовый коэффициент поглощения первичного излучения элементом i ; μ_{1i}^{np} и μ_{2i}^{np} – массовые коэффициенты поглощения первичного и флуоресцентного излучения пробой; $(\sin \varphi / \sin \psi) = -$ 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 разным наполнителем (остаток материала кроме элемента i) являются абсорбционные факторы P_i^H – отношения абсорбционных свойств наполнителя к абсорбционным свойствам определяемого элемента:

$$P_i^H = \frac{\mu_1^H + \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} \mu_i^H}{\mu_1^i + \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} \mu_i^i},$$

где μ_1^H и μ_i^H – массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения наполнителем Н; μ_1^i и μ_i^i – массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения элементом i .

Тогда выражение для интенсивности флуоресценции можно записать в виде:

$$J_i = J_{i0} \left(\frac{C_i}{C_i + P_i^H (1 - C_i)} \right). \quad (3)$$

Для расчета абсорбционных факторов используют преобразованную относительно P_i^H формулу (3):

$$P_i^H = \frac{C_i (J_{i0} - J_i)}{J_i (1 - C_i)}. \quad (4)$$

Это позволяет учесть влияние на P_i^H всех факторов, в первую очередь наиболее важных из них – поглощение флуоресцентного излучения, полихроматичности первичного излучения и дополнительного возбуждения элемента i флуоресценцией элементов наполнителя расчетом J_i и J_{i0} по программе расчета теоретических интенсивностей с учетом всех влияющих факторов [4].

С учётом параметра поглощения (абсорбционного фактора) формулу (1) для экспериментальных

интенсивностей исходя из формулы (4) можно переписать в виде

$$C_i^H (\%) = \frac{I_i P_i^H}{I_{i0} - I_i (1 - P_i^H)} \times 100, \quad (5)$$

где $C_i^H (\%)$ – содержание элемента в известном исследуемом материале.

Имея рассчитанные коэффициенты P_i^H для известного материала, и соблюдая равенство силы тока рентгеновской трубки при измерении интенсивностей аналитической линии одноэлементного образца и исследуемого образца, можно определить по формуле (5) содержание элемента $C_i^H (\%)$ в известном исследуемом материале.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты экспериментальных исследований

В табл. 1 приведены экспериментальные результаты определения содержаний хрома по аналитической линии $\text{CrK}\beta$ с использованием кристалла-анализатора LiF [220] при режимах работы рентгеновской трубки 40 кВ, 4 мА и экспозиции 100 с в ГСО углеродистых и легированных сталей комплекта РГ24 – РГ31 (производство Института стандартных образцов, г. Екатеринбург). Абсорбционный фактор рассчитан для типичных значений содержаний элементов в этих сталях (содержания хрома и никеля по 1 % мас., остальные легирующие элементы и примеси от 0.01 до 0.5 % мас.; содержание железа 93 % мас.); его значение составило 0.561. Образец чистого железа измеряли при силе тока 2 мА и скорость счёта на линии $\text{FeK}\beta$ при пересчете на силу тока 4 мА составила 178670 имп/с. В таблице приведены значения скоростей счёта ($I_{\text{CrK}\beta}$), аттестованные значения содержаний хрома в ГСО ($C_{\text{атт}}$), результаты расчёта по формуле (1) (C_1) и абсолютные значения отклонений этих результатов от аттестованных значений содержания хрома ($|C_0 - C_{\text{атт}}|$), результаты расчёта по формуле (5) (C_5) и абсолютные значения отклонений этих результатов от аттестованных значений содержания хрома ($|C_5 - C_{\text{атт}}|$); $d_n, \%$ – допускаемое расхождение результатов спектрального и химического анализа [5].

Как следует из данных табл. 1 при переходе от формулы (1) к формуле (5) происходит снижение среднего отклонения результатов более чем в 20 раз. Сравнение допускаемого расхождения результатов спектрального и химического анализа с абсолютными значениями отклонений результатов, полученных по предлагаемому способу, от аттестованных значений содержания хрома позволяет рекомендовать этот способ для проведения арбитражного анализа углеродистых и легированных сталей.

Аналогичный эксперимент по определению содержаний хрома в ГСО легированных сталей комплекта ЛГ32б – ЛГ36б (содержание хрома от

Таблица 1

Результаты рентгенофлуоресцентного определения содержаний хрома в углеродистых и легированных сталях комплекта РГ24 – РГ31

Table 1

Results of X-ray fluorescent determination of chromium content in carbon and doped steels of the RG 24-RG31 kit

Образец	$I_{CrK\beta}$, имп/с	$C_{att.}$, % мас.	C_1 , % мас.	$ C_1 - C_{att.} $, % мас.	C_5 , % мас.	$ C_5 - C_{att.} $, % мас.	d_n , %
РГ24	5.6	0.0016	0.0031	0.0015	0.0018	0.0002	-
РГ25	199.5	0.057	0.112	0.055	0.063	0.006	0.02
РГ26	87.1	0.025	0.049	0.024	0.027	0.002	-
РГ27	5139	1.53	2.88	1.35	1.63	0.1	0.05
РГ28	465.1	0.135	0.260	0.125	0.146	0.011	0.011
РГ29	2858	0.92	1.60	0.68	0.90	0.02	0.03
РГ30	9338	3.06	5.23	2.17	3.00	0.06	0.09
РГ31	4251	1.31	2.38	1.07	1.35	0.04	0.05
Среднее отклонение	---	---	---	0.684	---	0.030	---

Примечания: «--» – отсутствуют данные; «---» – расчеты не проводили.

14.87 до 20.50 % мас.) даёт снижение среднего отклонения при переходе от формулы (1) к формуле (5) с 6.59 % мас. до 0.51 % (более чем в 10 раз).

При определении содержания меди по линии $CuK\alpha$ в ГСО латуни комплекта М15 при содержании меди от 58.74 до 73.90 % мас. снижение среднего отклонения при переходе от формулы (1) к формуле (5) незначительное: с 0.84 % до 0.71 % мас.; это связано с тем, что абсорбционный фактор для аналитической линии линии $CuK\alpha$ в латуни $P_{CuK\alpha}^{Lat} = 1.02$ и график зависимости интенсивности аналитической линии $CuK\alpha$ от содержания меди практически прямолинеен.

При определении содержания цинка по линии $ZnK\beta$ в ГСО латуни комплекта М15 снижение среднего отклонения содержаний цинка при переходе от формулы

(1) к формуле (5) с 17.87 % до 0.43 % мас. (более чем в 40 раз). Это связано с тем, что абсорбционный фактор для аналитической линии $ZnK\beta$ в латуни $P_{ZnK\beta}^{Lat} = 2.79$ и график зависимости интенсивности аналитической линии $ZnK\beta$ от содержания цинка в латунях не является прямолинейным. Результаты определения содержаний цинка по линии $ZnK\beta$ в этих ГСО (содержание цинка от 22.55 до 39.69 % мас.) приведены в табл. 2.

Результаты теоретических оценок

Для теоретической оценки рентгенофлуоресцентного определения содержания вредных примесей свинца, железа, хлора и серы в орга-

Таблица 2

Результаты рентгенофлуоресцентного определения содержаний цинка в латунях комплекта М15

Table 2

Results of X-ray fluorescent determination of zinc content in the brass of the M15 kit

Образец	$I_{ZnK\beta}$, имп/с	$C_{att.}$, % мас.	C_1 , % мас.	$ C_1 - C_{att.} $, % мас.	C_5 , % мас.	$ C_5 - C_{att.} $, % мас.
M150	42470	39.69	18.58	21.11	38.91	0.784
M151	40180	37.93	17.58	20.35	37.31	0.62
M152	39060	37.05	17.09	19.96	36.51	0.54
M153	35040	33.91	15.33	18.58	33.56	0.35
M154	36400	35.08	15.93	19.15	34.58	0.50
M155	32450	31.99	14.20	17.79	31.59	0.40
M156	30740	30.6	13.45	17.15	30.25	0.35
M157	32790	32.03	14.35	17.68	31.85	0.18
M158	25770	26.55	11.28	15.27	26.18	0.37
M159	28170	28.61	12.33	16.28	28.17	0.44
M160	21340	22.55	9.34	13.21	22.32	0.23
Среднее отклонение	---	---	---	17.87	---	0.43

Прмечание: «---» – расчеты не проводили.

Таблица 3

Результаты теоретической оценки рентгенофлуоресцентного определения примесей в органических веществах

Table 3

Results of the theoretical assessment of X-ray fluorescent definition of impurities in the organic matter

Элемент	$C_{исх}, \%$	Линия / Кр-ан.	I , имп/с	P	$C_1, \%$ мас.	$C_5, \%$ мас.	$R_{отн}, \%$
Pb	100	$L\alpha_1/LiF$ [200]	246626	---	---	---	---
	1		132200	0.0101	53.6	1.106	10.6
	0.1		24810	0.00968	10.1	0.108	8
	0.01		2732	0.00959	1.11	0.0108	8
Fe	100	$K\alpha/LiF$ [200]	1498569	---	---	---	---
	1		264200	0.0472	17.6	0.96	4
	0.1		32330	0.0454	2.16	0.10	Не зн.
	0.01		3311	0.0452	0.221	0.010	Не зн.
Cl	100	$K\alpha/PET$	427297	---	---	---	---
	1		27150	0.149	6.35	0.99	1
	0.1		2898	0.147	0.678	0.10	Не зн.
	0.01		291.8	0.146	0.068	0.010	Не зн.
S	100	$K\alpha/C002$	114211	---	---	---	---
	1		5472	0.201	4.8	0.99	1
	0.1		574.5	0.198	0.50	0.10	Не зн.
	0.01		57.7	0.198	0.051	0.010	Не зн.

Примечания: «---» – расчеты не проводили; «Не зн.» – не выявлено на значимом уровне.

нических материалах (в автомобильном топливе, нефти и нефтепродуктах) были проведены расчеты по программе «Прогноз интенсивностей» [6]. В качестве модели органического материала был выбран состав: углерод 85 % мас., примеси 1, 0.1 и 0.01 % мас.; дополнение до 100 % мас. – водород. В табл. 3 приведены результаты теоретической оценки рентгенофлуоресцентного определения примесей в органических материалах. Для расчета скоростей счета (I , имп/с) аналитических линий элементов в исходных составах ($C_{исх}, \%$ мас.) были приняты типичные для спектрометра условия измерений: напряжение на аноде рентгеновской трубки 40 кВ и сила анодного тока 1 мА. Для регистрации скоростей счета были выбраны аналитические линии и кристаллы-анализаторы (Линия/Кр-ан.), указанные в табл. 3. Абсорбционный фактор рассчитывали для каждого состава; расчет содержаний вредных примесей свинца, железа, хлора и серы в органических материалах проводили по формулам (1) и (5) ($C_1, \%$ мас. и $C_5, \%$ мас.); для расчета C_5 был применён абсорбционный фактор, рассчитанный для содержания определяемого элемента 0.1 % мас.. Относительное расхождение рассчитанных по формуле (5) и исходных содержаний выполняли по формуле

$$R_{отн} = \left| \frac{C_5 - C_{исх}}{C_{исх}} \right| \times 100\%.$$

Как следует из данных табл. 3 определения содержаний примесей в органических материалах особенно эффективны при содержании примесей ниже 1 % мас..

Теоретическая оценка показывает, что при определении содержания ниобия 1 % мас. в цирконии расхождения рассчитанных и исходных содержаний ниобия при переходе от формулы (1) к формуле (5) снижается с 0.55 до 0.0013 % мас. (более чем в 400 раз); при определении содержания ниобия 2.5 % мас. в цирконии расхождения рассчитанных и исходных содержаний ниобия при переходе от формулы (1) к формуле (5) снижается с 1.37 до 0.0029 % мас. (более чем в 460 раз). Значения $P = 2.25$ рассчитаны для состава Nb 98.25 % мас., Zr 1.75 % мас..

ПРЕДЛАГАЕМЫЙ АЛГОРИТМ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении измерений важно получение достаточной статистики скорости счёта для удовлетворительной погрешности определения элемента в исследуемом материале. В рассмотренных выше примерах определения содержаний меди и цинка в латунях удовлетворительные результаты можно получить при измерении интенсивности определяемого элемента в исследуемом материале при значениях силы анодного тока рентгеновской трубки такой же, как и при измерениях интенсивности аналитической линии в одноэлементном образце i_{ia0} (i – элемент, a – анодный, 0 – одноэлементный). При определении содержаний вредных примесей и других элементов, содержания которых менее 1 % мас., сила тока i_{ia0} оказывается недостаточной для получения удовлетворительной статистики измеряемой интенсивности и необходимо проводить измерения при максимальном значении силы анодного тока рентгеновской трубки i_{ia} , при котором сохраняется линейность зависимости интенсивности от силы

анодного тока. В этом случае для расчёта содержаний по формуле (5) вместо интенсивности I_{i0} необходимо применять приведённое значение интенсивности аналитической линии элемента в одноэлементном образце I_{i0}^i , определённое по формуле

$$I_{i0}^i = I_{i0} \frac{i_{ia}}{i_{ia0}}$$

Другой способ получения приведённой интенсивности заключается в дополнительном измерении интенсивности аналитической линии элемента в контрольном образце (КО) при значениях силы анодного тока i_{ia0} и i_{ia} . Полученные в результате этих измерений интенсивности $I_{КО}(i_{ia0})$ и $I_{КО}(i_{ia})$ позволяют получить приведённую интенсивность по формуле

$$I_{i0}^i = I_{i0} \frac{I_{КО}(i_{ia})}{I_{КО}(i_{ia0})}$$

Этот способ дополнительного измерения контрольного образца позволяет устранить аппаратную погрешность при дискретной установке силы анодного тока и устранить аппаратный дрейф.

ВЫВОДЫ

Предлагаемый способ [7] включает расчет абсорбционного фактора для среднего содержания контролируемого элемента в известном исследуемом материале по формуле (4) и по формуле (5) определяют содержание контролируемого элемента в известном исследуемом материале. Способ позволяет без применения стандартных образцов получить удовлетворительные значения содержания определяемого элемента в известном материале ограничиваясь измерением интенсивности только одной аналитической линии в анализируемом материале и в одноэлементном образце, что позволяет применить простейший спектрометр-анализатор, позволяет экономить время анализа и снижает затраты на проведение аналитических работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Промышленное аналитическое оборудование. [Электронный ресурс]: <http://spectronxray.ru/> (дата обращения октябрь 2019 г.).
2. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Токтарева Е.Г. Инструментальная погрешность рентгеноспектрального анализа продуктов черной металлургии // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48, №12. С. 26-28.

3. Рентгенофлуоресцентные спектрометры серии «СПЕКТРОСКАН МАКС». Аналитические характеристики / И.П. Жижин [и др.] // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 4. С. 463-430.
4. 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.
5. ГОСТ 28033-89 «СТАЛЬ. Метод рентгенофлуоресцентного анализа». М.: Издательство стандартов, 1989. 11 с.
6. Дудик С.Л., Калинин Б.Д., Руднев А.В., Сергеев Ю.И. Анализ сталей и сплавов на рентгеновских спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН-МАКС» // Заводская лаборатория. 2014. Т. 80, №1. С. 19-26.
7. Патент РФ на изобретение №_RU 2682143 С1, МПК: G 01N23/223. Способ рентгенофлуоресцентного анализа с градуировкой по одноэлементным образцам / Калинин Б.Д. (РФ) Заявка 2018112202/28(019019) от 04.04.2018. Опубликовано 14.03.2019. Бюл. № 8.

REFERENCES

1. *Промышленное аналитическое оборудование* [Industrial analytical equipment]. "Electronic resource": <http://spectronxray.ru/> (accessed October 2019) (in Russian).
2. Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Toktareva E.G. [Instrumental error of X-ray analysis of ferrous metallurgy products]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1982, vol 48, no. 12, pp. 26-28 (in Russian).
3. Jizhin I.P., Kalinin B.D., Litinsky A.V., Rudnev A.V., Safonov L.A. [X-ray-fluorescent spectrometers of the SPECTROSCAN MAKS series. Analytical characteristics]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 2002, vol. 6, no. 4, pp. 463-430. (in Russian).
4. Pavlinsky G.V., Velichko Y.I., Revenko A.G. [Program for calculating the intensity of analytical lines of the X-ray spectrum fluorescence]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1977, vol. 43, no. 4. pp. 433-436 (in Russian).
5. *GOST 28033-89. STAL'. Metod rentgenofluorescentnogo analiza* [State Standard 28033-89. STEEL. X-ray fluorescent analysis]. Moscow, Standartinform Publ., 1989. 11 p. (in Russian).
6. Dudik S.L., Kalinin B.D., Rudnev A.V., Sergejev Y.I. [Analysis of steels and alloys on X-ray spectrometers of the SPECTROSCAN-MAKS series]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2014. vol. 80, no. 1. pp. 19-26 (in Russian).
7. Kalinin B.D. *Sposob rentgenofluorescentnogo analiza c graduirovkoi po odnoelementnym obraztsam* [X-ray fluorescent analysis method with grading on single-cell samples]. Patent RF no. 2682143, 2019. (in Russian).