

УДК 543.426

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ОБЪЕКТОВ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ

К.В. Осолок, А.В. Гармай, О.В. Моногарова

*(кафедра аналитической химии; e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru)*

Предложена теоретическая зависимость отношения интенсивностей рентгенофлуоресцентных линий химических элементов от отношения их содержаний в пробе. Рассмотрено влияние разных экспериментальных факторов на параметры полученной модели. Описан способ количественного рентгенофлуоресцентного анализа многоэлементных объектов без использования образцов сравнения с помощью предложенной «градуировочной» зависимости. Адекватность и аналитические преимущества развитого подхода продемонстрированы при определении элементного состава образца металлического сплава сложной формы.

**Ключевые слова:** количественный рентгенофлуоресцентный анализ, отношение интенсивностей линий, градуировочная функция, образцы сложной формы.

При проведении количественного анализа разными инструментальными методами часто используют способ внутреннего стандарта для нивелирования влияния на аналитический сигнал экспериментальных факторов, неконтролируемым образом меняющихся от одного измерения (или образца) к другому. Этот же принцип измерения «относительного» аналитического сигнала широко применяют в рентгенофлуоресцентном (РФ) методе для нивелирования изменения абсорбционных свойств матрицы в серии однотипных образцов с переменным содержанием легких элементов [1] или для компенсации эффекта селективного поглощения и дополнительного возбуждения флуоресцентного излучения в присутствии мешающих элементов при построении градуировочных зависимостей [2]. Кроме того, отношение интенсивностей РФ-линий (как градуировочная характеристика) слабо зависит от морфологии анализируемого образца, а также от изменения со временем спектра испускания, интенсивности излучения рентгеновской трубки используемого РФ-спектрометра и эффективности детектирования.

Цель настоящего исследования – развитие предложенных в работах Н.П. Ильина идей, посвященных «альтернативному РФА» [3], и развитие способа количественного анализа многоэлементных объектов слож-

ной формы без использования образцов сравнения.

Для достижения поставленной цели необходимо:

получить аналитическое выражение для отношения интенсивностей РФ-линий определяемых элементов, как функции отношения их содержаний;

установить, в каких случаях указанная зависимость является линейной;

изучить влияние различных экспериментальных факторов на параметры модели.

### Теоретическая часть

Выберем два химических элемента  $X$ ,  $Y$  с близкими атомными номерами. Причем линии  $K$ -серии элемента  $X$  попадают на  $K$ -край поглощения элемента  $Y$  (сильное межэлементное влияние). Для упрощения математических преобразований применим монохроматическую модель возбуждения рентгеновской флуоресценции. В этом приближении для каждого определяемого элемента ( $Z$ ) вычисляют длину волны ( $\lambda_Z$ ) и интенсивность ( $I_{\lambda_Z}$ ) виртуального монохроматического источника излучения, возбуждающее действие которого эквивалентно действию всего неоднородного спектра излучения рентгеновской трубки [4, 5]. Тогда на основе уравнения Блохина–Шермана [6] для отношения интенсивностей  $K_\alpha$ -линий выбранных элементов в бинарной системе

$$I_X^Y = \frac{K \cdot R \cdot (a_1^Y R + a_1^X)}{a_2^Y R + a_2^X} + \frac{K_Y \cdot R \cdot (a_1^Y R + a_1^X)}{a_3^Y R + a_3^X} \times \left\{ \frac{\tau_{XK\alpha}^Y}{b_1^Y R + b_1^X} + \frac{\tau_{XK\alpha}^Y}{b_2^Y R + b_2^X} + \frac{\tau_{XK\beta}^Y \cdot P_{K\beta}^X / P_{K\alpha}^X}{b_3^Y R + b_3^X} + \frac{\tau_{XK\beta}^Y \cdot P_{K\beta}^X / P_{K\alpha}^X}{b_4^Y R + b_4^X} \right\}, \quad (1)$$

можно записать приближенное выражение (1).  
 где  $R = c_Y/c_X$  ( $c$  – содержание соответствующего элемента),  $a_i^{\ominus} = \mu_{ai}^{\ominus} \sin \psi + \mu_{bi}^{\ominus} \sin \varphi$ ,  $b_i^{\ominus} = \mu_{ai}^{\ominus} + \mu_{bi}^{\ominus} / 2 \sin \gamma$ ,  $\mu_{\lambda}^{\ominus}$  – массовый коэффициент ослабления излучения с длиной волны  $\lambda$  элементом  $\ominus$  (табл. 1, 2),  $\varphi$  и  $\psi$  – углы падения первичного и отбора вторичного излучения с поверхности образца,

$$K = K_Y I_{\lambda Y} \tau_{\lambda Y}^Y / K_X I_{\lambda X} \tau_{\lambda X}^X,$$

$\tau_{\lambda}^{\ominus}$  – массовый коэффициент поглощения элементом  $\ominus$  излучения с длиной волны  $\lambda$ ,

$$K_{\ominus} = \frac{S_{\text{обр.}}}{4\pi r^2} \frac{S_K^{\ominus} - 1}{S_K^{\ominus}} \omega_K^{\ominus} p_{K_{\alpha}}^{\ominus},$$

$S_{\text{обр.}}$  – площадь облучаемой поверхности образца,  $r$  – длина оптического пути от образца до детектора,  $S_K^{\ominus}$  – скачок К-края поглощения элемента  $\ominus$ ;  $\omega_K^{\ominus}$  – выход флуоресценции элемента  $\ominus$ ;  $p_{K_{\alpha}}^{\ominus}$  и  $p_{K_{\beta}}^{\ominus}$  – доли интенсивностей  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -линий в общей интенсивности линий К-серии элемента  $\ominus$ .

Выражение (1) учитывает поглощение первичного и вторичного излучения анализируемым образцом, эффект селективного поглощения характеристического излучения элемента  $X$  атомами элемента  $Y$ , а также эффект дополнительного возбуждения флуоресценции элемента  $Y$  характеристическим излучением элемента  $X$ . При математическом описании последнего матричного эффекта для исключения логарифмического члена использовано приближение Паде [7]:

$$x \ln \left( 1 + \frac{1}{x} \right) \approx \frac{2x}{2x+1}. \quad (2)$$

Т а б л и ц а 1

Длина волны для вычисления параметров  $a_i^{\ominus}$   
(см. пояснения в тексте)

$i$	1	2	3
$a_i$	$\lambda_X$	$\lambda_Y$	$\lambda_X$
$b_i$	$\lambda_{XK_{\alpha}}$	$\lambda_{XK_{\alpha}}$	$\lambda_{XK_{\alpha}}$

Т а б л и ц а 2

Длина волны для вычисления параметров  $b_i^{\ominus}$   
(см. пояснения в тексте)

$i$	1	2	3	4
$a_i$	$\lambda_{XK_{\alpha}}$	$\lambda_{XK_{\alpha}}$	$\lambda_{XK_{\beta}}$	$\lambda_{XK_{\beta}}$
$b_i$	$\lambda_X$	$\lambda_{YK_{\alpha}}$	$\lambda_X$	$\lambda_{YK_{\alpha}}$
$\gamma$	$\varphi$	$\psi$	$\varphi$	$\psi$

Это приближение справедливо для  $x \geq 1$ . При  $x = 0,1$  относительная погрешность вычисления по формуле (2) составляет около 30%. Можно показать, что в нашем случае приближение Паде применимо для пар элементов с малой разницей атомных номеров или для больших значений  $R$ . Так, для бинарных систем Fe–Ni, Ti–Fe и Ti–Zn при  $R = 0,01$  относительная погрешность вычисления отношения интенсивностей  $K_{\alpha}$ -линий по формуле (1) равна 13, 20 и 32 %, а при  $R = 100$  – соответственно 0,4; 1,9 и 5,9 %.

### Экспериментальная часть

В работе использовали изготовленные в виде плоских полированных дисков (диаметр 13 мм, толщина 4,5 мм) стандартные образцы высоколегированной стали (комплект № 9), содержащей Ni, Fe, Mn, Cr и Ti, а также стружку металлического сплава на основе железа. Их спектры измеряли на светосильном последовательном РФ-спектрометре с волновой дисперсией «Спектроскан Макс-G» фирмы «Спектрон» (Россия). Прибор оснащен маломощной (4 Вт) острофокусной рентгеновской трубкой (диаметр пучка 3 мм) трансмиссионного типа с тонкопленочным Mo-анодом (2 мкм). Рабочее напряжение 40 кВ, сила тока 100 мкА. Спектрометр укомплектован кристаллом-анализатором LiF ( $2d = 0,4028$  нм). Диспергирование вторичного рентгеновского излучения осуществляется по схеме Иоганссона. Для детектирования излучения в приборе установлен отпаянный газоразрядный пропорциональный счетчик, заполненный ксенон-метановой смесью. Для нахождения экспериментальных максимумов амплитудного распределения  $K_{\alpha}$ -линии определяемых элементов измерены в узком интервале длин волн с шагом 2 мÅ и временем экспозиции 10 с. Для учета возможной объемной неоднородности элементного состава каждый образец измеряли по четыре раза, поворачивая его вокруг оси на 90°. Полученные значения интенсивности корректировали с учетом фонового сигнала и мертвого времени детектора.

### Результаты и их обсуждение

Характер зависимости  $I_X^Y(R)$  определяется коэффициентами  $a_i$  и  $b_i$  и может быть как линейным, так и нелинейным. Зависимость будет линейной при  $a_i^Y \gg a_i^X$  и  $b_i^Y \gg b_i^X$  или  $a_i^Y \ll a_i^X$  и  $b_i^Y \ll b_i^X \forall i$ . Линейная зависимость наблюдается также, если коэффициенты близки по своим значениям. Например, для пары Fe–Co в выражении (1) не будет первых двух слагаемых в фигурных скобках (энергии

$K_\alpha$ -излучения кобальта недостаточно для ионизации  $K$ -уровня железа). Коэффициенты  $a_i$  оказываются очень близкими, а значит

$$\left(a_1^{\text{Fe}} R + a_1^{\text{Co}}\right) / \left(a_2^{\text{Fe}} R + a_2^{\text{Co}}\right) = \text{const}_1$$

и

$$\left(a_1^{\text{Fe}} R + a_1^{\text{Co}}\right) / \left(a_3^{\text{Fe}} R + a_3^{\text{Co}}\right) = \text{const}_2.$$

Коэффициент  $b_i^{\text{Fe}} \gg b_i^{\text{Co}}$ , поэтому

$$b_i^{\text{Fe}} R + b_i^{\text{Co}} \approx b_i^{\text{Fe}} R.$$

В итоге, для отношения значений интенсивности

линий Fe и Co получаем уравнение, линейное относительно  $R$ :

$$I_{\text{Co}}^{\text{Fe}} \approx K \cdot R \cdot \text{const}_1 + K_{\text{Fe}} \cdot \text{const}_2 \cdot \tau_{\text{XK}\beta}^{\text{Fe}} \cdot \frac{p_{K\beta}^{\text{Co}}}{p_{K\alpha}^{\text{Co}}} \left\{ \frac{1}{b_3^{\text{Fe}}} + \frac{1}{b_4^{\text{Fe}}} \right\}. \quad (3)$$

В табл. 3–4 приведены расчетные данные, иллюстрирующие влияние на параметры теоретической «градуировочной» зависимости

$$I_{\text{FeK}\alpha} / I_{\text{NiK}\alpha} = g_0 + g_1 \cdot (c_{\text{Fe}} / c_{\text{Ni}})$$

Т а б л и ц а 3

**Влияние материала анода и напряжения рентгеновской трубки на параметры теоретической градуировочной зависимости  $I_{\text{FeK}\alpha} / I_{\text{NiK}\alpha} = g_0 + g_1 (c_{\text{Fe}} / c_{\text{Ni}})$  для определения железа и никеля в бинарных системах**

Оценка значимости параметров градуировочной модели				
Диапазон $c_{\text{Ni}}/c_{\text{Fe}}$	$g_1$	$s(g_1)$	$g_0$	$s(g_0)$
1:10–10:1	2,61	0,18	–0,007	0,43
рабочее напряжение рентгеновской трубки 40 кВ				
Анод	$^{47}\text{Ag}$	$^{42}\text{Mo}$	$^{29}\text{Cu}$	$^{24}\text{Cr}$
$g_1/g_0$	2,59 / –0,007	2,61 / –0,007	3,42 / –0,008	2,68 / –0,006
рентгеновская трубка с Мо-анодом				
$U$ , кВ	30	40	50	60
$g_1/g_0$	2,67 / –0,006	2,61 / –0,007	2,57 / –0,007	2,54 / –0,007

Т а б л и ц а 4

**Влияние элементного состава пробы на параметры теоретической градуировочной зависимости  $I_{\text{FeK}\alpha} / I_{\text{NiK}\alpha} = g_0 + g_1 (c_{\text{Fe}} / c_{\text{Ni}})$  для определения железа и никеля (рентгеновская трубка с Мо-анодом,  $U = 40$  кВ)**

Параметр	Cr–Fe–Ni			
	0	30	60	90
$c_{\text{Cr}}$ , мас. %	0	30	60	90
$g_1/g_0$	2,61 / –0,007	1,47 / –0,003	1,02 / –0,001	0,78 / –0,0002
Fe–Co–Ni				
$c_{\text{Co}}$ , мас. %	0	30	60	90
$g_1/g_0$	2,61 / –0,007	2,11 / –0,005	1,63 / –0,003	1,15 / –0,0008
Fe–Ni–Zn				
$c_{\text{Zn}}$ , мас. %	0	30	60	90
$g_1/g_0$	2,61 / –0,007	2,04 / –0,005	1,49 / –0,003	0,93 / –0,001
$\text{H}_3\text{BO}_3$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –NiO				
$c_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ , мас. %	0	30	60	90
$g_1/g_0$	2,50 / –0,013	2,40 / –0,006	2,17 / –0,005	1,47 / –0,003

элементного состава анализируемой пробы, материала анода и рабочего напряжения рентгеновской трубки для бинарных и многоэлементных образцов. Все вычисления выполнены с использованием фундаментальных параметров, приведенных в книге [8]. Спектры рентгеновских трубок рассчитаны с использованием моделей, описанных в [9, 10]. Видно, что в большинстве случаев свободный член незначим, и отношение значений интенсивности линий определяемых элементов оказывается прямо пропорциональным отношению значений их содержания. Кроме того, линейность указанной зависимости наблюдается в интервале, по крайней мере, двух порядков. Это значит, что при выполнении количественного анализа без использования образцов сравнения корректировать единственный параметр «градуировочной» функции можно лишь по одному виртуальному реперному образцу.

Для проверки возможности использования полученных «теоретических градуировочных» зависимостей для количественного анализа в работе измерены РФ-спектры двух стандартных образцов. Образец высоколегированной стали изготовлен в виде цилиндра с плоской полированной рабочей поверхностью (правильная форма). Образец металлического сплава на основе железа представлял собой крупную стружку (сложная невоспроизводимая форма). Экспериментальные интенсивности линий были исправлены с учетом коэффициентов относительной аппаратной чувствительности к отдельным анализам. Интенсивность каждой линии нормировали на интенсивность  $K_{\alpha}$ -излучения Мо-анода, когерентно рассеянного анализируемым образцом, и затем сравнивали с нормированной интенсивностью линии для соответствующего виртуального одноэлементного массивного образца с плоской поверхностью. Такой прием позволил оценить содержание всех определяемых элементов в первом приближении. Знание примерного

состава образца необходимо для нахождения параметров «градуировочных» функций для разных пар анализов. Для расчета элементного состава образца необходимо решить переопределенную, в общем случае, систему линейных уравнений. Предложенный алгоритм позволяет получать адекватные результаты РФА многокомпонентных образцов со сложной морфологией поверхности без использования образцов сравнения (табл. 5).

В заключение следует отметить возможные перспективы практического использования развитого подхода. Одной из важных задач современного количественного рентгенофлуоресцентного анализа является повышение правильности определения легких элементов второго периода таблицы Менделеева. Глубина выхода длинноволнового характеристического излучения указанных элементов чрезвычайно мала. Эффективность возбуждения их флуоресценции низкоэнергетическими фото- и оже-электронами, появляющимися в образце под воздействием излучения рентгеновской трубки, сопоставима с эффективностью возбуждения первичным рентгеновским излучением. В результате интенсивность аналитических линий очень сильно зависит от однородности пробы, качества ее поверхности, наличия внутренних границ раздела, размера зерен. Кроме того, фундаментальные физические параметры взаимодействия рентгеновского излучения, фото- и оже-электронов с атомами наиболее легких элементов известны с недостаточной точностью, что существенно осложняет возможность их корректного определения способом фундаментальных параметров. Использование отношения интенсивностей РФ-линий в качестве градуировочной характеристики может в значительной степени нивелировать влияние перечисленных выше факторов на результаты количественного рентгенофлуоресцентного анализа и повысить правильность.

Т а б л и ц а 5

**Результаты количественного рентгенофлуоресцентного анализа стандартных образцов металлического сплава с использованием теоретических «градуировочных» зависимостей**

Образец	Цилиндр с плоской полированной поверхностью		Крупная стружка	
Элемент	содержание, мас.% ( $P = 0,95, f = 3$ )			
	по паспорту	найдено	по паспорту	найдено
Ni	6,71	6,5 ± 0,3	22,9	22,8 ± 0,4
Fe	69,94	72 ± 3	51,4	52 ± 2
Cr	21,23	21,3 ± 0,1	23,7	24,1 ± 0,5

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахтиаров А.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. **75**. № 9. С. 3.
2. Ильин Н.П. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. **70**. № 6. С. 3.
3. Ильин Н.П. // Журн. аналит. хим. 2011. **66**. № 10. С. 1012.
4. Осолок К.В., Моногарова О.В. // Журн. аналит. химии. 2009. **64**. № 6. С. 559.
5. Осолок К.В., Моногарова О.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. **52**. № 1. С. 60.
6. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., 1969.
7. Люк Ю. Специальные математические функции и их аппроксимации. М., 1980.
8. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М., 1982.
9. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск, 1984.
10. Finkelshtein A.L., Pavlova T.O. // X-ray spectrometry. 1999. **28**. № 1. P. 27.

Поступила в редакцию 20.06.13

## STANDARDLESS QUANTITATIVE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF MULTIELEMENT SAMPLES OF IRREGULAR FORM

K.V. Oskolok, A.V. Garmay, O.V. Monogarova

*(Division of Analytical Chemistry)*

**Theoretical dependence of the relation of intensities of X-ray fluorescence lines of chemical elements on the relation of their contents in analyzed sample is offered. Influence of various experimental factors on parameters of the received model is considered. The way of the standardless quantitative X-ray fluorescence analysis of multielement samples with use of the offered «calibration» dependence is described. Adequacy and analytical advantages of the developed approach are shown during determination of element composition of metal alloy samples of irregular form.**

**Key words:** standardless quantitative X-ray fluorescence analysis, relation of spectral line intensities, calibration function, samples of irregular form.

**Сведения об авторах:** Осолок Кирилл Владимирович – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (oskolok@analyt.chem.msu.ru); Гармай Андрей Владимирович – студент химического факультета МГУ (andrew-garmay@yandex.ru); Моногарова Оксана Викторовна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (o\_monogarova@mail.ru).