

Химический факультет
Кафедра аналитической химии
Лаборатория спектроскопических методов анализа

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ
АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА**

*Курсовая работа
студента 2XX гр.
XXXXXXXX X.X.*

*Научный руководитель:
м. н. с., к. х. н. XXXXXXXX X.X.*

*Преподаватель:
доцент, к. х. н., XXXXXXXX X.X.*

Москва, 2003г.

1. ВВЕДЕНИЕ.....	2
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	3
2.1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ.....	3
<u>2.1.1. Химические методы анализа.....</u>	3
2.1.1.1. ТИТРИМЕТРИЯ.....	3
2.1.1.2. ГРАВИМЕТРИЯ.....	4
<u>2.1.2. Физико-химические методы анализа.....</u>	4
2.1.2.1. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	4
2.1.2.2. ХРОМАТОГРАФИЯ.....	5
<u>2.1.3. Физические методы анализа.....</u>	5
2.1.3.1. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	5
2.1.3.2. АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	6
2.1.3.3. РЕНТГЕНОФЛУОРИСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ.....	6
2.2. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МЕТОДИКИ.....	6
2.3 ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА.....	7
<u>2.3.1 Рентгеновское излучение.....</u>	7
<u>2.3.2 Свойства рентгеновского излучения.....</u>	7
<u>2.3.3 Спектральное распределение интенсивности тормозного излучения.....</u>	9
<u>2.3.4 Поглощение рентгеновского излучения.....</u>	9
<u>2.3.5 Рассеяние рентгеновского излучения.....</u>	10
<u>2.3.6 Интенсивность линий спектра флуоресценции возбужденной монохроматическим рентгеновским излучением.....</u>	10
<u>2.3.7 Зависимость интенсивности флуоресценции от химического состава излучателя.....</u>	10
<u>2.3.8 Возбуждение флуоресценции тормозным и смешанным рентгеновским излучением.....</u>	11
2.4 АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА.....	11
<u>2.4.1 Качественный анализ.....</u>	11
<u>2.4.2 Количественный анализ.....</u>	12
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	19
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	21
5. ВЫВОДЫ.....	23
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	24
7. ПРИЛОЖЕНИЕ.....	25

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач современной аналитической химии является определение примесного состава металлов и сплавов. Данная проблема возникает при аналитическом контроле технологического процесса и готовой продукции металлургических производств, установлении сорта сплава, проведении аналитических экспертиз и т.д. Анализ этих объектов необходим, поскольку свойства металлов в значительной степени зависят от характера и содержания примесей, а свойства сплавов в свою очередь определяются специально вводимыми легирующими добавками металлической и неметаллической природы. Данная задача решается многими методами, одним из которых является рентгенофлуоресцентный анализ, который хорошо подходит для анализа упомянутых материалов. Однако следует отметить, что трудности при анализе металлов и сплавов возникают, прежде всего, из-за того, что последние являются многокомпонентными и часто негетогенными объектами. При их исследовании важно помнить, что в состав образца входят разные элементы, в значительной степени влияющие друг на друга.

Целью работы является проведение одновременного многоэлементного рентгенофлуоресцентного анализа легкого алюминиевого сплава. Для достижения поставленной цели предполагалось провести анализ данного объекта классическим методом внешнего стандарта, методом внешнего стандарта с поправкой на поглощение, методом Расберри и Хайнриха и сопоставить полученные результаты.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Объектом исследования в данной работе является алюминиевый сплав, присутствие большого количества элементов в котором сильно усложняет анализ, поскольку элементы влияют на аналитический сигнал друг друга. Диапазон концентраций элементов микропримеси, входящих в сплав, лежит в пределах от 0,01 до 10 масс. %. Основной особенностью сплава является тот факт, что элемент-основа алюминий только поглощает характеристическое рентгенофлуоресцентное излучение определяемых элементов примеси, при этом степень поглощения для элементов, располагающиеся рядом в периодической таблице, сопоставимо.

2.1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ.

Для исследования сплава алюминия могут применяться химические, физико-химические и физические методы анализа. К химическим методам анализа можно отнести титриметрию и гравиметрию, к физико-химическим – спектрофотометрию и хроматографию, к физическим – атомно-абсорбционную, атомно-эмиссионную спектроскопию и рентгенофлуоресцентный анализ.

2.1.1. Химические методы анализа.

2.1.1.1. Титриметрия.

Титрование – процесс, в котором количество нужного вещества определяют по количеству израсходованного стандартного реагента, то есть по раствору с точно известной концентрацией. Обычно титрование проводят, осторожно добавляя реагент известной концентрации, пока реакция с определяемым веществом не закончится, а затем измеряют объем стандартного реагента.

По реакции, лежащей в основе титриметрического метода, выделяют кислотно-основное, окислительно-восстановительное, комплексообразовательное и осадительное титрования [1].

Данный метод при оптимизации условий проведения анализа является одним из самых точных. Но проведение анализа требует растворения образца, кроме того, становится необходимым разделением и маскирование компонентов, мешающих обнаружению определяемого элемента. Процесс пробоподготовки является трудоемким

и может привести к загрязнению анализируемого образца какими-либо посторонними примесями или, наоборот, к потере определяемого компонента на одной из стадий.

Таким образом, данный метод сложно осуществим для исследуемого образца.

2.1.1.2. Гравиметрия.

Гравиметрия – это абсолютный (безэталонный) метод. Для проведения такого анализа необходимо выделить определяемый компонент в виде чистого вещества или соединения постоянного состава и взвесить его. Наиболее распространенный вариант выделения компонента это осаждение. При анализе образцов содержащих более 0,1% определяемого компонента и при наличии малого количества проб гравиметрия является наиболее подходящим методом. Погрешность определения не превышает 0,1 – 0,2%. В случае анализа алюминиевого сплава, как и в случае титриметрии нужно перевести образец в растворенную форму, кроме того, из-за неселективности большинства осадителей необходимо разделение компонентов. Таким образом, гравиметрия не является оптимальным методом анализа для рассматриваемого образца[1].

2.1.2. Физико-химические методы анализа.

2.1.2.1. Спектрофотометрический анализ.

Спектрофотометрический анализ основан на явлении поглощения излучения в УФ или видимой области электромагнитного спектра. Поглощаемая энергия расходуется на переход электронов данной молекулы из основного в возбужденное состояние. Отношение интенсивностей падающего и прошедшего лучей пропорционально концентрации поглощающего вещества. Возбужденные молекулы теряют избыток энергии и возвращаются в основное энергетическое состояние [2].

Данными методами можно проводить одновременный многокомпонентный анализ. Однако число элементов, поглощающих и излучающих в данной области спектра, ограничено. Таким образом, необходимо оптимизировать условия: подбирать нужные области спектра для проведения анализа. Кроме того, этот метод требует растворения исследуемого образца, что не желательно ввиду причин изложенных выше.

2.1.2.2. Хроматография

Метод основан на распределении компонентов между двумя фазами – *подвижной* и *неподвижной*. Неподвижной (стационарной) фазой обычно служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость и или газ, протекающий через неподвижную фазу. Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль стационарной фазы. Последнюю обычно помещают в стеклянную или металлическую трубку – колонку. В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента компоненты перемещаются вдоль колонки с разной скоростью. Одни компоненты остаются в верхнем слое сорбента, другие, с меньшей степенью взаимодействия с сорбентом, оказываются в нижней части колонки, некоторые покидают колонку с подвижной фазой. Таким образом, компоненты разделяются [1].

Это наиболее распространенный аналитический метод. Данным методом можно определить вещества в любом агрегатном состоянии: газообразном, жидком и твердом. Определяются вещества с молекулярной массой, лежащей в широком диапазоне значений.

Хроматография позволяет проводить одновременный многокомпонентный анализ сложных систем, является довольно точным и экспрессным методом. Для исследования состава многокомпонентных металлических сплавов применяют высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) [2]. Серьезным недостатком метода является, как и в методах анализа описанных ранее, необходимость переведения анализируемого образца в раствор. Кроме того, данный метод требует многократного разбавления пробы.

2.1.3. Физические методы анализа.

2.1.3.1. Атомно-абсорбционный метод анализа.

Данный метод основан на поглощении свободными атомами анализируемой пробы характеристического излучения этого же элемента.

В атомно-абсорбционном (АА) методе термическая энергия пламени применяется для атомизации исследуемого образца. При распылении раствора соли металла в пламя растворитель испаряется. Дальнейшее испарение и распад соли приводят к образованию в пламени атомов или простых молекул. Неионизированные и несвязанные атомы

элемента, находящиеся в основном состоянии, поглощают свет характеристических частот, совпадающих с характеристическими частотами излучения элемента. Поэтому для количественного анализа в АА измеряют степень поглощения атомами падающего излучения. При наличии подходящего источника света, металл, находящийся в пламени в виде атомов, можно определить по абсорбционному спектру [1].

Однако данный метод является одноэлементным, что непригодно для анализируемого объекта. Кроме того, как и в описанных ранее методах, образец необходимо переводить в растворенный вид.

2.1.3.2. Атомно-эмиссионный метод анализа.

Метод основан на измерении характеристических спектров испускания возбужденных атомов и ионов анализируемой пробы. Каждый элемент излучает дискретные спектральные линии при нагревании его паров до достаточно высокой температуры. При этом электроны атома возбуждаются (электрической дугой, пламенем, электрической искрой или индуктивно связанной плазмой), и при переходе их в основное или промежуточное состояние происходит излучение линии, характерной для данного перехода. Если атомизатором служит пламя, то метод носит название фотометрии пламени [1].

Этот метод не требует специальной пробоподготовки, для анализируемого нами образца, так как он находится в виде металлических «таблеток», пригодных для анализа, однако метод является разрушающим, что непригодно, например, для анализа дорогих сплавов. Кроме того, спектры, измеренные при анализе очень сложны, что сильно затрудняет анализ.

2.1.3.3. Рентгенофлуоресцентный анализ.

При поглощении фотона первичного излучения из атома выбрасывается фотоэлектрон и образуется вакансия в одной из внутренних оболочек. Энергия атома понижается за счет заполнения этой вакансии более удаленным от ядра электроном. Переход может быть радиационным то есть с испусканием фотона характеристического излучения, или без радиационное с выбрасыванием еще одного электрона (без испускания атомом флуоресцентного излучения) – оже-электрона. Таким образом, метод основан на измерении характеристических спектров флуоресценции атомами элементов анализируемой пробы [3].

2.2. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МЕТОДИКИ.

Как следует из написанного, рентгенофлуоресцентный метод является подходящим для анализа, выбранного объекта. Это неразрушающий метод

одновременного многоэлементного качественного и количественного анализа, которым можно определить элементы, располагающиеся в периодической таблице от бора до урана. Анализируемые образцы могут быть как жидкие, так и твердые, причем последние могут иметь любую консистенцию. Данный метод обладает широким диапазоном определяемых содержаний: от 10^{-4} до 100 масс. %, при этом инструментальная погрешность метода составляет несколько процентов. В этом методе анализируемый образец и стандарты легко готовятся к исследованию, они не требуют растворения для анализа. Однако следует помнить, что для получения корректных результатов анализа необходимо учитывать межэлементное влияние [4].

2.3 ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА.

2.3.1 Рентгеновское излучение.

Рентгеновское излучение – это электромагнитное излучение с длиной волны, лежащей в диапазоне длин волн от 0,01 до 100 нанометров. В рентгенофлуоресцентном анализе используется излучение с длинами волн от 0,04 до 1,8 нанометров, которое представляет собой поток фотонов.

Первичное рентгеновское излучение получается при бомбардировке атомов твердого тела заряженными элементарными частицами. При облучении твердого тела первичным рентгеновским излучением возникает вторичное: рассеянное и флуоресцентное рентгеновское излучение. Источником первичного излучения обычно служит рентгеновская трубка, в которой в условиях вакуума накаленная нить катода испускает электроны, ускоряемые затем в сторону анода электрическим полем, приложенным к трубке [3].

2.3.2 Свойства рентгеновского излучения.

В результате бомбардировки мишени электронами, последние резко тормозятся и излучают рентгеновское излучение (тормозное излучение). Важно отметить, что данное излучение испускается непрерывно по длинам волн, кроме того, оно поляризовано. Наряду с описанным процессом может происходить выбивание бомбардирующими электронами внутренних электронов атомов материала мишени, в этом случае атом и излучает линейчатое рентгеновское излучение (характеристическое излучение), которое неполяризовано. Следует помнить, что флуоресцентное излучения только характеристическое.

Кроме описанных процессов могут также происходить процессы преломления, однако показатель преломления близок к единице, рассеяние и поглощение. При

поглощении фотон отдает атому свою энергию и исчезает. За счет этой энергии атом выбрасывает свой электрон (фотоэлектрон) и превращается в ион (имеет дырку). Примерно через $10^{-16} - 10^{-15}$ секунды электрон с большей энергией заполняет образовавшуюся вакансию, при этом испускается фотон характеристического рентгеновского излучения. Если образовавшаяся в атоме вакансия заполняется электроном одной из более удаленных от ядра оболочек, то атом переходит в другое состояние с вакансией в менее глубокой оболочке. Этому соответствует переход атома с уровня с большей энергией E_1 начального состояния на уровень меньшей энергии E_2 конечного состояния с одновременным излучением фотона с энергией $E_{1,2}$:

$$E_{1,2}=E_1-E_2.$$

Вакансия, возникшая в одной из оболочек, может быть заполнена электронами различных подоболочек атома. Все линии спектра появляющиеся при таких переходах, образуют одну серию линий, обозначаемую так же, как и оболочка начального состояния (K, L, M, N, O, P). Линии K-серии – наиболее коротковолновые, далее в порядке возрастания длин волн расположены L, M, N-серии. В пределах одной серии отдельные линии обозначаются греческими буквами и цифровыми индексами. Самые интенсивные линии серии - α , затем в порядке убывания β и γ .

Относительная интенсивность линий определяется вероятностями соответствующих переходов, которые могут быть вычислены методами квантовой механики. Если вероятность перехода равна 0, то этот переход не происходит и соответствующей линии в спектре нет. Такие расчеты позволили установить закономерности при которых линии спектра могут возникать – правила отбора. Если все линии одной серии расположить в порядке возрастания энергии $E_{1,2}$ их фотонов, то в этом ряду E_2 конечных состояний атома будет убывать. Линия, возникающая при $E_2=0$, может появиться, если вакансия начального состояния будет заполнена находившимся вблизи атома свободным электроном, тогда $E_{1,2}=E_1$ – эта точка спектра – граница серии (граница поглощения) – край поглощения совпадает с границей серии.

Переходы с какого-либо уровня на разные дублетные уровни – близкие линии в спектре – дублетные ($K_{\alpha 1\alpha 2}$, $K_{\beta 1\beta 2}$, $L_{\alpha 1\alpha 2}$)

Относительные интенсивности линий одной серии обычно выражают в долях самой интенсивности линии $\alpha 1$, интенсивность которой принимают за 100. Относительные интенсивности линий одной серии разных элементов не одинаковы, но с изменением атомного номера изменяются не очень значительно. Приблизительно можно указать, что в K-серии интенсивность I основных линий равны: $I(\alpha 2)=50$, $I(\beta 1)=20$, $I(\beta 3)=10$, остальные слабее. В L-серии: $I(\alpha 2)=12$, $I(\beta 1)=50$, $I(\beta 2)=20$, $I(\beta 3)=8$, $I(\gamma 1)=10$, остальные слабее. Для возбуждения линий одной серии некоторого элемента нужно, чтобы энергия eV бомбардирующего электрона (e – заряд, V – напряжение рентгеновской трубки) была не меньше уровня энергии E_1 начального состояния. Если $eV < E_1$, линии этой серии нет, если $eV > E_1$ – линия есть. Напряжение V_0 при котором $eV = E_1$ определяет потенциал возбуждения данной линии. С возрастанием атомного номера Z элемента V_0 одной и той же серии быстро растет [3].

2.3.3 Спектральное распределение интенсивности тормозного излучения.

При торможении электронов в аноде рентгеновской трубки их энергия уменьшается за счет испускания тормозного излучения. Поскольку потерянная электронами энергия не может превосходить полученной им в рентгеновской трубке энергии eV , энергия E фотонов тормозного излучения не может превосходить $E_0=eV$. Таким образом, тормозное излучение имеет высокоэнергетическую, или коротковолновую, границу спектра длина волны λ_0 которого равна:

$$\lambda_0=12,4/V,$$

где λ_0 выражена в нанометрах, а V в киловольтах. Зависимостью интенсивности тормозного излучения от длины волны является кривая с максимумом $\lambda_{\max}=1,5\lambda_0$. Обозначим I_λ интенсивность тормозного спектра в точке с длиной волны λ . Эту интенсивность называют спектральной интенсивностью. Она определяется следующими приближенными формулами:

$$I_\lambda=CZ(E_0-E)=CZ(eV-E)=C_1Z(\lambda-\lambda_0)/(\lambda_0\lambda^3),$$

где C , C_1 и e – постоянные величины. Полная интенсивность тормозного излучения для всех длин волн от λ_0 до бесконечной длины волны – интегральная интенсивность I_i :

$$I_i=aZV^2,$$

где a – константа [7].

2.3.4 Поглощение рентгеновского излучения.

Интенсивность луча при прохождении через слой вещества уменьшается из-за двух процессов: поглощение и рассеяние. Ослабление интенсивности I_0 пучка монохроматического излучения тем больше, чем больше атомный номер Z , чем больше толщина d слоя, чем больше λ излучения.

$$I=I_0\exp(-\mu d),$$

где μ - линейный коэффициент ослабления:

$$\mu=\tau+\sigma,$$

τ - линейный коэффициент поглощения, а σ - линейный коэффициент рассеяния.

$$\tau\sim Z^3\lambda^3.$$

Заменим d на m/ρ :

$$I=I_0\exp((-\mu/\rho)m)=I_0\exp(-\mu_m m),$$

где ρ - плотность вещества, а μ_m – массовый коэффициент ослабления измеряемый в $\text{см}^2\text{г}^{-1}$. Аналогично τ_m – массовый коэффициент поглощения.

$$\tau_m\sim Z^3\lambda^3.$$

2.3.5 Рассеяние рентгеновского излучения.

При рассеянии фотон может как не изменять своей энергии, так и частично передавать ее одному из электронов атома. В первом случае рассеяние называется когерентным, а во втором – некогерентным.

2.3.6 Интенсивность линий спектра флуоресценции возбужденной монохроматическим рентгеновским излучением.

Если на поверхность S образца толщиной d под углом φ к этой поверхности падает первичное монохроматическое излучение интенсивности I_1 и флуоресцентное излучение регистрируется на расстоянии R от образца в направлении, образующем угол ψ с поверхностью образца, то интенсивность I_{2i} линии i серии q равна:

$$I_{2i} = (I_1/4\pi R^2) \omega_q ((s_q - 1)/s_q) S(\lambda_1/\lambda_i) \tau_1 p_i (\sin\varphi \sin\psi / (\mu_1 \sin\psi + \mu_i \sin\varphi)) (1 - \exp(\sin\varphi \sin\psi / (\mu_1 \sin\psi + \mu_i \sin\varphi)) d), \quad (1)$$

для толстого слоя, $d \rightarrow \infty$:

$$I_{2i} = (I_1/4\pi R^2) \omega_q ((s_q - 1)/s_q) S(\lambda_1/\lambda_i) \tau_1 p_i (\sin\varphi \sin\psi / (\mu_1 \sin\psi + \mu_i \sin\varphi)), \quad (2)$$

где ω_q и s_q – выход флуоресценции и скачек поглощения q -уровня; λ_1 и λ_i – длины волн соответственно первичного и i -линии флуоресцентного излучения; τ_1 – коэффициент поглощения первичного излучения в образце; p_i – доля интенсивности i -линии от суммарной интенсивности всех линий q -серии; μ_1 и μ_i – линейные коэффициенты ослабления в образце соответственно первичного и i -линии флуоресцентного излучения.

2.3.7 Зависимость интенсивности флуоресценции от химического состава излучателя.

Если излучатель – проба содержащая C_A массовых процента элемента A , то интенсивность линии i этого элемента можно оценить с помощью формулы (1), правую часть которой надо умножить на $C_V = C_A \rho$, а линейные коэффициенты ослабления заменить на массовые, где C_V – объемная концентрация элемента A в излучателе, а ρ – плотность образца. Тогда для образца конечной толщины:

$$I_{2i} = K C_A / (\mu_{m1}/\sin\varphi + \mu_{mi}/\sin\psi) (1 - \exp(\mu_{m1}/\sin\varphi + \mu_{mi}/\sin\psi) \rho d), \quad (3)$$

где μ_{m1} и μ_{mi} – массовые коэффициенты поглощения ослабления первичного и вторичного излучения, K – коэффициент независящий от химического состава излучателя. И для $d \rightarrow \infty$:

$$I_{2i} = K C_A / (\mu_{m1}/\sin\varphi + \mu_{mi}/\sin\psi). \quad (4)$$

Важно отметить, что значительно проявляется зависимость интенсивности флуоресценции от химического состава образца при наличии в нем переменных количеств элементов, вызывающих эффекты избирательного возбуждения и поглощения. Эффект избирательного поглощения аналитической i -линии элемента А обусловлен элементами В, присутствующими в пробе, длины волн λ_q^B краев поглощения которых несколько больше длины волны этой аналитической линии.

2.3.8 Возбуждение флуоресценции тормозным и смешанным рентгеновским излучением.

На практике немонахроматическое рентгеновское излучение почти не применяют для возбуждения вторичных рентгеновских спектров. Для этих целей используют либо тормозное, либо смешанное то есть одновременно тормозное и характеристическое излучение.

При выводе формулы интенсивности линии вторичного спектра, возбужденного тормозным излучением, необходимо учесть форму распределения спектральной интенсивности белого спектра и изменение эффективности возбуждения в зависимости от длины волны λ_1 . Для упрощения расчетов используют понятие эффективной длины волны $\lambda_{эф}$ – это длина волны излучения, возбуждающее действие которого эквивалентно возбуждению производимому всем излучением непрерывного спектра в диапазоне от λ_0 до λ_q^A . Важно также заметить, что формулы для интенсивности линии вторичного спектра тормозным и смешанным излучением очень сложны и громоздки.

2.4 АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА.

2.4.1 Качественный анализ.

Разность энергий электронного перехода с одного уровня на другой $E_{1,2}$ индивидуальна для каждого атома. Это обстоятельство используется в рентгенофлуоресцентном анализе. Положение линий в РФА легко оценить, используя закон Мозли:

$$\Delta E = h\nu \cong ((2\pi m_e e^4 (Z - \xi)^2) / h^2) (1/n_0^2 - 1/n_1^2),$$

где ν - частота рентгеновской линии; m_e – масса электрона; e – заряд электрона; h – постоянная Планка; Z – атомный номер элемента; ξ - постоянная экранирования; n_0 и n_1 – главные квантовые числа начального и конечного состояний. Кроме того, для удобства идентификации каждого элемента можно использовать некоторые соотношения, приведенные ранее: приблизительно можно указать, что в К-серии интенсивность I

основных линий равны: $I(\alpha_2)=50$, $I(\beta_1)=20$, $I(\beta_3)=10$, остальные слабее. В L-серии: $I(\alpha_2)=12$, $I(\beta_1)=50$, $I(\beta_2)=20$, $I(\beta_3)=8$, $I(\gamma_1)=10$, остальные слабее.

2.4.2 Количественный анализ.

Переход от измеренной интенсивности аналитической линии к содержанию определяемого элемента – этап, завершающий процесс рентгенофлуоресцентного анализа. Основная его задача – обеспечить получение правильного значения концентрации элемента в анализируемом образце. Эту задачу решают разными способами в зависимости от степени сложности состава пробы. Рассмотрим наиболее распространенную классификацию, выделяя две группы способов анализа, различающихся определением относительной интенсивности аналитической линии.

Если интенсивность аналитической линии элемента сравнивают с интенсивностью какой-либо другой линии зарегистрированной в определенной последовательности или одновременно от того же излучателя, то анализ выполняют способом внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта может быть использован любой сигнал, зарегистрированный от пробы и изменяющийся при смене условий анализа по тому же закону, что и аналитическая линия. Если при нахождении концентрации элемента интенсивность его аналитической линии, зарегистрированной в определенной последовательности или одновременно от независимого излучателя, то принято считать, что анализ выполняют способом внешнего стандарта. В способе внешнего стандарта сравнивают интенсивности аналитических линий, зарегистрированных от разных образцов, поэтому этот способ имеет много приемов, позволяющих учитывать различие химических составов проб и рабочих эталонов.

2.4.2.1 Прямой способ внешнего стандарта.

Интенсивность аналитической линии, зарегистрированной от пробы описывается выражением (4) и равна:

$$I_x = KC_A^x / (\mu_{m1}^x / \sin\varphi + \mu_{mi}^x / \sin\psi),$$

а для образца сравнения:

$$I_0 = KC_A^0 / (\mu_{m1}^0 / \sin\varphi + \mu_{mi}^0 / \sin\psi),$$

где $\mu_{m1} = C_A \mu_{m1}^A + (1 - C_A) \mu_{m1}^H$, $\mu_{mi} = C_A \mu_{mi}^A + (1 - C_A) \mu_{mi}^H$.

μ_{m1}^A и μ_{mi}^A – массовые коэффициенты ослабления атомами определяемого элемента соответственно первичного излучения и аналитической линии; μ_{m1}^H и μ_{mi}^H – массовые коэффициенты ослабления атомами наполнителя соответственно первичного и вторичного излучения.

При определении искомой концентрации прямым способом внешнего стандарта используют отношение интенсивностей I_x к I_0 , которое равно:

$$I_x / I_0 = (C_A^x / C_A^0) (\mu_{m1}^0 / \sin\varphi + \mu_{mi}^0 / \sin\psi) / (\mu_{m1}^x / \sin\varphi + \mu_{mi}^x / \sin\psi). \quad (5)$$

Если наполнители проб и образца сравнения имеют одинаковый химический состав и концентрации определяемого элемента в пробах изменяются мало, то с небольшим допущением можно принять, что величины μ_{m1}^x и μ_{mi}^x постоянны для всех проб. Если концентрация элемента А в образце сравнения соответствует интервалу концентраций этого элемента в анализируемых пробах, то 2-ой множитель в выражении примерно равен 1, и тогда:

$$C_A^x = (I_x / I_0) C_A^0.$$

Если концентрация определяемого элемента меняется в значительных пределах и при этом $\mu_{m1}^A \neq \mu_{m1}^H$ и $\mu_{mi}^A \neq \mu_{mi}^H$, то значения новых массовых коэффициентов поглощения пробы будут зависеть от концентрации элемента А, то есть $\mu_{m1} = f(C_A)$ и $\mu_{mi} = f(C_A)$. В этом случае зависимость интенсивности от концентрации будет нелинейной. Вид графика $I = f(C_A)$ определяется соотношением величин α_A и α_H , где $\alpha_A = \mu_{m1}^A / \sin\varphi + \mu_{mi}^A / \sin\psi$, $\alpha_H = \mu_{m1}^H / \sin\varphi + \mu_{mi}^H / \sin\psi$.

Если $\alpha_A > \alpha_H$, то с ростом концентрации C_A тангенс угла наклона кривой $I = f(C_A)$ уменьшается (рис. 2, кривая 2), если $\alpha_A < \alpha_H$, то с ростом C_A тангенс угла увеличивается (рис. 2 кривая 3). При $\alpha_A = \alpha_H$ график прямая (рис. 1, кривая 1) [3].

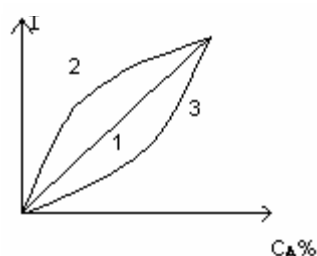


Рис.1. Зависимость интенсивности I от концентрации C_A при разном соотношении α_A и α_H .

2.4.2.2 Способ внешнего стандарта с поправкой на поглощение.

Этим способом можно анализировать материалы разнообразного химического состава, в которых отсутствуют элементы, вызывающие эффект избирательного возбуждения. Как видно из формулы (5), чтобы найти концентрацию C_A^x необходимо кроме интенсивностей I_x и I_0 знать поглощающие характеристики проб и образцов сравнения [3].

Прямое определение массового коэффициента поглощения пробой аналитической линии.

Если в анализируемых материалах нет в значительных количествах, элементов, длины волн краев поглощения которых короче длины волны аналитической линии λ_i и, кроме того, концентрация C_A определяемого элемента А в них мала, то коэффициент

поглощения первичного излучения μ_{m1} можно представить в виде следующей функции от массового коэффициента поглощения вторичного излучения μ_{mi} :

$$\mu_{m1} = (\lambda_1 / \lambda_i)^3 \mu_{mi}, \quad (6)$$

где λ_1 – длина волны первичного излучения. На практике возбуждение вторичного излучения обычно осуществляется смешанным или полихроматическим излучением. Тогда под длиной волны λ_1 понимают значение эффективной длины волны. Изменением величины $\lambda_{эф}$ с изменением химического состава наполнителя проб в данном варианте способа внешнего стандарта с поправкой на поглощение пренебрегают. Подставим выражение (6) в выражение (5) и получим:

$$I_x / I_0 = (C_A^x / C_A^0) (\mu_{mi}^0 / \mu_{mi}^x).$$

Здесь необходимо знать только массовые коэффициенты поглощения пробой аналитической линии. Его находят экспериментально.

Способ с поправками на поглощение первичного и вторичного излучения.

Если в анализируемых материалах присутствует мешающий элемент М, край поглощения которого расположен между краем поглощения λ_q^A определяемого элемента и его аналитической линией λ_i^A , то изменение концентрации элемента М будет приводить к систематическим погрешностям в результатах анализа. Это происходит потому, что атомы элемента М (как и атомы элемента А) избирательно поглощают первичное излучение одного и того же спектрального состава.

Предложен способ, позволяющий учитывать влияние элемента М на интенсивность аналитической линии элемента А. Здесь нужно два массовых коэффициента: μ_{mi} – коэффициент поглощения аналитической линии элемента А и μ_{mj} – коэффициент поглощения какой-либо другой линии, длина волны λ_j которого меньше длины волны края поглощения определяемого элемента:

$$\lambda_j < \lambda_q^A,$$

$$C_A^x = I_x \mu_{mi}^x C_A^0 / I_0 \mu_{mi}^0 F_x,$$

где F_x – функция от величины m' , причем

$$m' = (\mu_{mi} / \mu_{mj}) \lambda_j^3 (\sin\varphi / \sin\psi).$$

Значение F_x определяют по графику, который строят, используя группу препаратов с известной концентрацией C_A^{0i} элемента А, которая изменяется в пределах изменения C_A^x в анализируемых материалах. Значение массового коэффициента поглощения μ_{mi}^0 аналитической линии для всей группы препаратов остается постоянной величиной. При построении графика по оси ординат откладывают значения $F = (I_{0i} / I_0) (C_A^0 / C_A^{0i})$, по оси абсцисс – соответствующее значение $m' = \mu_{mi} / \mu_{mj}$, где I_0 интенсивность аналитической линии какого-либо одного образца сравнения из этой группы с концентрацией C_A ; I_{0i} – интенсивность аналитической линии остальных препаратов этой группы с концентрацией C_A^{0i} .

2.4.2.3 Способ калибровки .

Способ основан на сравнении интенсивностей линий пробы и калибровочного образца. Допустим, имеется смесь элементов А, В, С, ..., Р, ..., М с концентрациями $C_A, C_B, C_C, \dots, C_P, \dots, C_M$ соответственно, причем известно, что сумма всех концентраций равна единице. Элементы пробы взаимно влияют на интенсивность аналитических линий, поэтому если их концентрации произвольно изменять от пробы к пробе, то при анализе необходимо учитывать взаимное влияние элементов. Первичную информацию о химическом составе пробы несут регистрируемые интенсивности аналитических линий элементов которые по мере анализа уточняют. Использование способа калибровки перспективно в тех случаях, когда требуется определить все или большинство элементов [3].

Уравнение связи (способ Битти и Брисси).

Исходными экспериментальными данными в этом методе являются отношения интенсивностей аналитических линий для всех элементов пробы, $N_p = I_p^P / I_p$, где интенсивность в числителе и знаменателе – это интенсивность аналитической линии элемента Р соответственно для образца, состоящего только из атомов элемента, и пробы. Очевидно, что $N_p \geq 1$. Уравнение Битти и Брисси имеет вид:

$$-(N_p - 1)C_p + \sum_{j \neq p} q_p^j C_j = 0, \text{ при } \sum_p C_p = 1,$$

где q_p^j – постоянная величина.

Эти уравнения получаются из выражения для интенсивности флуоресценции возбужденной монохроматическим излучением, если μ_{mi} и μ_{m1} представить в виде $\mu_m = C_A \mu_m^A + C_B \mu_m^B + C_C \mu_m^C + \dots + C_P \mu_m^P + \dots + C_M \mu_m^M$. Решая данную ранее систему уравнений, можно получить искомые концентрации C_p , если известны коэффициенты q_p^j и измерены значения N_p [5, 6, 7, 8]. Общее число уравнений на 1 превышает число неизвестных. Условие совместимости этих уравнений позволяет использовать «лишние» экспериментальные данные для уточнения значений C_p . Параметры q_p^j уравнений можно рассчитать теоретически по формуле:

$$q_p^j = (\mu_{mi}^j / \sin \varphi + \mu_{mip}^j / \sin \psi) / (\mu_{m1}^P / \sin \varphi + \mu_{mip}^P / \sin \psi),$$

где μ_{mi}^j и μ_{m1}^P – массовые коэффициенты поглощения первичного излучения атомами соответственно элементов J и P; μ_{mip}^j и μ_{mip}^P – тоже для аналитической линии i элемента P.

Однако, как сообщается в работе, коэффициенты q_p^j лучше определять экспериментально, потому что упомянутые в данном разделе уравнения получены в

предположении монохроматичности возбуждаемого излучения; на практике оно является либо тормозным, либо смешанным. Кроме того, при выводе этих уравнений не учтены эффекты избирательного возбуждения. При экспериментальном определении коэффициентов, по крайней мере, частично, учитывают указанные эффекты. Поэтому авторы данного способа анализа рекомендуют для определения значений q_p^j приготовить бинарные смеси, каждая из которых может быть использована для нахождения двух коэффициентов q_p^j и q_p^p . Таким образом, если n -число определяемых элементов, то необходимо приготовить N бинарных смесей: $N=n(n-1)/2$. Составляют систему уравнений для бинарной смеси элементов P и J :

$$\begin{aligned} -(N_p-1)C_p + q_p^j C_j &= 0, \\ q_p^j C_p - (N_p-1) C_j &= 0. \end{aligned}$$

Уравнения множественной регрессии.

Изложенные выше варианты способа калибровки в настоящее время редко используют в аналитической практике. Значительно большее распространение получили его варианты, корректирующие уравнения которые основаны на различных формах уравнений множественной регрессии. В этих случаях сложная зависимость интенсивности I_A аналитической линии элемента A от его концентрации аппроксимируется полиномом различной степени:

$$C_A = A_{0A} + \sum_{j=1} A_j I_j + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}} A_{ij} I_i I_j + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}} A_{jj} I_j^2$$

где A_{0A} , A_j , A_{ij} , A_{jj} – корректирующие коэффициенты, определяемые экспериментально с помощью проб известного химического состава, аналогично анализируемым.

Число членов в уравнении зависит от сложности анализируемого материала [9].

Метод Расберри и Хайнриха.

Данный метод основан на следующем уравнении, которое получено экспериментально:

$$C_i/R = 1 + \sum A_{ik} C_k + \sum B_{ik} C_k / (1 + C_i), \quad (7)$$

где C_i и C_k – это концентрации определяемого элемента и элементов, влияющих на интенсивность линии определяемого элемента соответственно. A и B – коэффициенты. Коэффициент A_{ik} – используется, когда основное влияние элемента k на анализируемый элемент это абсорбция, в этом случае коэффициент B равен нулю. Последний в свою очередь используется, когда основное влияние элемента k на аналит является вторичная флуоресценция, в этом случае коэффициент A равен нулю.

Как показывает работа [10] авторы разработали данный метод, исследуя системы состоящие из трех компонентов (в статье описан сплав в который входят Fe, Ni и Cr).

Для каждого элемента входящего в сплав было составлено уравнение, в котором влияние каждого элемента входящего в сплав учитывалось одним из коэффициентов. Таким образом, при данной процедуре появляется $(n-1)$ коэффициент для каждого элемента и если элементов n , то всего $n(n-1)$ коэффициентов. Очевидно, что для нахождения всех коэффициентов необходимо иметь $(n-1)$ образец сравнения. Следующим этапом данного метода было подстановка найденных коэффициентов в описанные уравнения с целью нахождения неизвестных концентраций, при этом концентрации, входящие в правую часть уравнений вычислялись исходя из градуировочных графиков. Полученные в левой части концентрации вновь подставлялись в правую часть уравнения. Данный процесс (итерация) продолжался пока результаты не стали различаться менее, чем на 0,001. Блок схема программы представлена в приложении.

Таким образом, в данном методе вводятся коэффициенты, которые учитывают влияние всех элементов друг на друга. Поиск их ведется эмпирическим путем.

2.4.2.4 Способ добавок.

При анализе разнообразных по химическому составу материалов в некоторых случаях используют способ добавок. Сущность его заключается в том, что в анализируемый материал вводят некоторое количество определяемого элемента, измерив интенсивность аналитической линии естественной пробы I_x и пробы с добавкой Γ_x , можно установить концентрацию определяемого элемента в пробе. При использовании этого метода для каждой пробы готовят свой калибровочный образец на основе анализируемого материала.

Классический вариант.

В пробу добавляют небольшое количество определяемого элемента ΔC , и можно получить выражение:

$$I_x = K C_x / (\mu_{m1} / \sin\varphi + \mu_{mi} / \sin\psi) = K C_x / M,$$

где C_x – концентрация определяемого элемента в пробе. После введения в пробу небольшой добавки ΔC интенсивность равна:

$$\Gamma_x = K(C'_x + \Delta C) / M,$$

где C'_x – искомая концентрация элемента после введения в пробу добавки:

$$C'_x = C_x P / P' = m C_x,$$

где P и P' – масса пробы до и после введения добавки. Так как ΔC – мала, то $M = M'$.

$$I_x / \Gamma_x = C_x / (m C_x + \Delta C) \text{ и } C_x = (\Delta C I_x / \Gamma_x) / (1 - (I_x / \Gamma_x) m).$$

Классический вариант требует, чтобы ΔC – была мала, поэтому используется только при анализе проб с малым содержанием определяемого элемента [3].

2.4.2.5. Классический способ внутреннего стандарта.

Этот метод заключается в том, что в анализируемую пробу добавляют известное количество несодержащегося в ней элемента В, который называют внутренним стандартом или элементом сравнения. После измерения интенсивностей спектральных линий определяемого элемента I_A и элемента сравнения I_B концентрацию C_A первого из них определяют с помощью отношения этих интенсивностей:

$$C_A = \Phi C_B (I_A / I_B),$$

где C_B – концентрация элемента сравнения в пробе; Φ – коэффициент интенсивности, который определяют экспериментально с помощью образцов с известным содержанием определяемого элемента сравнения В.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Для выполнения работы использовали последовательный волнодисперсионный спектрометр “Спектроскан” фирмы “Спектрон”.

Данный спектрометр имеет острофокусную рентгеновскую трубку с медным анодом. Рабочее напряжение – 40 кВ, сила тока – 50мкА. Прибор содержит один кристалл-анализатор из LiF. Детектор – отпаянный газоразрядный пропорциональный счетчик. Принципиальная схема прибора представлена на рисунке 2.

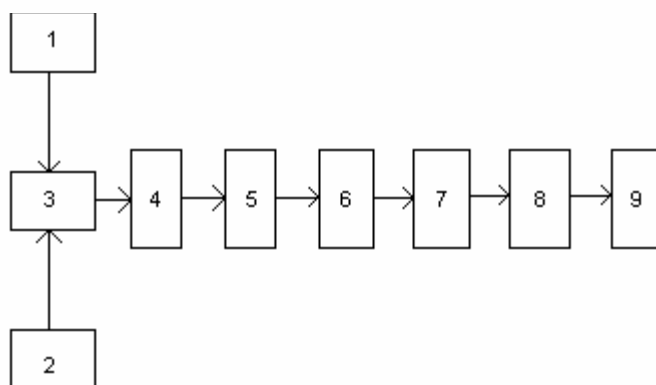


Рис. 2. Принципиальная схема прибора.

1 – Высоковольтный источник питания, 2 - питание накала, 3 – рентгеновская трубка, 4 – образец, 5 – анализатор, 6 – детектор, 7 – дискриминатор, 8 пересчетное устройство, 9 – ЭВМ.

В данном приборе источником первичного излучения является рентгеновская трубка. Кристалл-анализатор служит для разложения флуоресцентного излучения в спектр.

Для получения интенсивности с заданной погрешностью было рассчитано необходимое время накопления сигнала детектором. Поскольку рентгенофлуоресцентный анализ является счетным методом, то для расчета погрешности интенсивности сигнала мы использовали распределение Пуассона, для которого среднее квадратичное отклонение S_f имеет следующий вид $S_f=(n)^{1/2}/n$, $n=It$, где I - измеряемая интенсивность (количество рентгеновских квантов, попадающих в детектор в единицу времени), t – время измерения. Таким образом, чтобы $S < 0,01$ можно используя

приведенные формулы, получить, что $t > 10^4 / I$. Величина I бралась из спектра, снятого первоначально с образца №2, при этом предполагалось, что образцы не сильно различаются по количественному составу, и интенсивности аналогичных линии разных образцов не слишком различаются между собой, поэтому оптимальное время фиксирования сигнала (время экспозиции), для разных образцов должно приводить к примерно одинаковой погрешности. Рассчитанное по формуле время экспозиции для линии ZnK_{α} оказалось 6.7 секунды, для CuK_{α} – 1.4 секунды, для NiK_{α} – 24.9 секунды, для FeK_{α} – 7.6 секунды, для MnK_{α} – 16.2 секунды, для CrK_{α} – 75.8 секунды. Однако, как видно из приведенных цифр, время экспозиции для некоторых элементов слишком велико, поэтому время накопления сигнала было уменьшено. Таким образом, время, используемое на практике, получилось следующее: ZnK_{α} – 3 секунды, для CuK_{α} – 2 секунды, для NiK_{α} – 8 секунд, для FeK_{α} – 8 секунд, для MnK_{α} – 8 секунд, для CrK_{α} – 8 секунд.

После были измерены спектры пяти образцов (4 образца сравнения и 1 контрольный образец). Все образцы представляли собой цилиндры высотой 0,5 см и радиусом 0,7 см. По измеренному рентгенофлуоресцентному спектру для контрольного образца была проведена идентификация входящих в него элементов. Измеренный спектр, представлен на рисунке 3. Качественный анализ образца был проведен по стандартной методике основанной на поиске для каждого химического элемента α и β линий относящихся к К серии 3d элементов. Причем учитывалось, что линии K_{α} и K_{β} удалены друг от друга на 200-300 мА, а соотношения интенсивностей данных линий 4 к 1. Результаты представлены в таблице 2. Обнаружены – Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn. Пик меди обусловлен когерентно рассеянным характеристическим излучением медного анода на поверхности образца. Были отобраны следующие элементы для их количественного определения: Zn, Ni, Fe, Cr, Mn. После этого был проведен полуколичественный анализ по интенсивностям выбранных элементов. Также для них были измерены интенсивности K_{α} линий флуоресценции. Для учета неоднородности примесей сплава в объеме измерение интенсивностей и измерение фона для каждой линии каждого элемента всех образцов проводилось по три раза, при этом всякий раз образец поворачивался в кювете на 120° в одну сторону. Измеренные интенсивности представлены в таблице 1

По измеренным интенсивностям для каждого элемента был проведен полуколичественный анализ способом, основанным на оценке содержания элементов с точностью до порядка величины интенсивности.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

По измеренным спектрам были построены градуировочные графики. С помощью них были определены искомые концентрации элементов, которые отличались от реальных, поэтому для получения более точных концентраций нужно использовать способы учета межэлементного влияния. Уточнение концентраций проводили методом, предложенным Расберри и Хайнрихом, который был модифицирован нами, и методом внешнего стандарта с поправкой на поглощение.

Как показывает обзор литературы, для применения метода, предложенного Расберри и Хайнрихом в нашем случае необходимо 20 образцов сравнения. Мы упростили данный метод, поскольку не обладали достаточным количеством образцов. Кроме того, поскольку объектом анализа является сплав, то приготовление образцов-бинаров в лабораторных условиях проблематично. При расчетах мы учитывали только те взаимные влияния элементов на результаты анализа, которые наиболее сильно могли повлиять на них. Благодаря этому можно было использовать меньшее количество стандартных образцов, чем этого требует оригинальный метод. Таким образом, наш метод основан на следующем уравнении:

$$C_i/R=1 + \sum A_{ik}C_k + \sum B_{ik}C_k/(1 + C_i),$$

где C_i и C_k – это концентрации определяемого элемента и элементов, влияющих на его интенсивность линии соответственно. A и B – коэффициенты. Причем если в методе Расберри и Хайнеха эти они учитывали влияние одного элемента на другой, то в нашем случае они учитывают это же влияние, но в присутствии других элементов. Таким образом, A_{ik} –используется, когда основным влиянием элемента k на анализируемый элемент i в присутствии остальных элементов является абсорбция, в этом случае коэффициент B равен нулю. Последний в свою очередь используется, когда основным влиянием элемента k на анализируемый элемент i в присутствии всех остальных элементов является дополнительное возбуждение, в этом случае коэффициент A равен нулю. Например, излучение NiK_{α} поглощают железо, марганец и хром (данный факт отражается в уравнениях коэффициентами $A_{Ni,Fe}$, $A_{Ni,Mn}$, $A_{Ni,Cr}$, где первый элемент индекса обозначает тот элемент, на который оказывает влияние второй элемент, входящий в индекс), поскольку длины волн их краев поглощения больше, чем длина волны рассматриваемой аналитической линии. Кроме того, поскольку длина волны края поглощения никеля больше, чем длина волны ZnK_{α} , то никель в свою очередь дополнительно возбуждается последним (коэффициент $B_{Ni,Zn}$). Составляется система уравнений, для каждого элемента и каждого образца сравнения. Эта система решается

для нахождения коэффициентов А и В. Для этого необходимо иметь интенсивности, входящие в уравнения, и образцы сравнения с известными концентрациями в количестве необходимом для решения системы уравнений. Далее следует процесс итерации такой же, как и в оригинальном методе. Найденные концентрации представлены в таблице 3.

Другим методом оптимизации параметров был метод внешнего стандарта с поправкой на поглощение. Как показывает обзор литературы, в методе внешнего стандарта используют формулу отношения интенсивностей аналитических линий, приведенную ранее, для стандартного и анализируемого образцов:

$$I_x / I_0 = (C_A^x / C_A^0) (\mu_{m1}^0 / \sin\varphi + \mu_{mi}^0 / \sin\psi) / (\mu_{m1}^x / \sin\varphi + \mu_{mi}^x / \sin\psi).$$

В качестве стандартного образца был выбран образец №2. В уравнение входили концентрации всех определяемых компонентов сплава и концентрация алюминия. Последняя, была выражена в уравнении, как единица минус концентрации известных элементов. Данная разность была необходима для появления в уравнении свободного члена. Поскольку длины волн краев поглощения большинства элементов больше длин волн характеристического излучения трубки, то в качестве эффективной длинны волны в первом приближении использовалась длина волны 1540 мА (CuK_α). Край поглощения цинка находится в более коротковолновой области, чем характеристическое излучение медного анода, поэтому возбуждение ZnK_α осуществлялось тормозным излучением рентгеновской трубки. Для нахождения коэффициента ослабления эффективной длинны волны в данном случае была использована формула:

$$\mu_{\text{эф.}}^k = \int_{\lambda_0}^k I(\lambda) \mu(\lambda) d\lambda$$

где k – длина волны, соответствующая краю поглощения цинка. Причем функция $I(\lambda) = K(\lambda - \lambda_0) / (\lambda_0 \lambda^3)$, описывающая интенсивность тормозного спектра излучения нормирована на единицу. В случае с никелем эффективной длинной волны в первом приближении можно считать CuK_β , поскольку край поглощения никеля лежит в более коротковолновой области, чем длинна волны CuK_α . Таким образом, массовые коэффициенты ослабления для всех элементов, кроме цинка, были взяты в рентгеноспектральных справочниках [11, 12], для последнего же рассчитывались отдельно. Данная величина получилась равной $64,37 \text{ см}^2/\text{г}$. Результаты расчета концентраций представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы, концентрации полученные методом внешнего стандарта не сильно отличаются от паспортных. Видимо это связано с близким составом всех анализируемых нами образцов. Однако после учета межэлементного влияния методом Расберри и Хайнриха и методом внешнего стандарта с поправкой на поглощение концентрации для определяемых элементов все же получились более близкие к паспортным, что указывает на влияние межэлементного влияния на измеряемый аналитический сигнал.

5. ВЫВОДЫ.

- Проведен одновременный многоэлементный рентгенофлуоресцентный анализ алюминиевого сплава.
- Продемонстрирована необходимость учета межэлементного влияния.
- Показана принципиальная возможность применения модифицированного метода Расберри и Хайнриха при определении примесных элементов легкого алюминиевого сплава.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. М.: Высш. шк., 1989. 320, 384 с.
2. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т.1 и 2. М.: Мир, 1979. 480, 438 с.
3. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 206 с.
4. Klimasara J. // X-Ray Anal. 1995. V. 38. P. 648-654.
5. Beattie H.J., Brisse R.M. // Anal. Chem. 1954. V. 26. P. 980-987.
6. Burnham. H.D., Hower J., Jones L.C. // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 1827-1835.
7. Lachance G.R., Traill R.J. // Appl. Spectrosc. 1966. V. 11. P. 43.
8. Criss J.M., Birks. L.S. // Anal. Chem. 1969. V. 40. P.1008-1012.
9. Kierzek J., Kierzek A. // Nukleonika. 1995. V. 40(3). P. 130-140.
10. Rasberry S.D., Heinrich F.J. // Anal. Chem. 1974. V. 46 (1). P 81-89.
11. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 21-24с.
12. Муминов В.А., Хайдаров Р.А. Справочник по рентгеноспектральному анализу. Ташкент.: Фан, 1981. 6-26 с.

7. ПРИЛОЖЕНИЕ.

Таблица 1. Интенсивности аналитических линий и фона.

26

Номер образца	Интенсивность	Фон	Интенсивность	Фон	Интенсивность	Фон	Концентрация
	Цинк						
№1	15140	156	15161	217	14929	240	7,02
№2	11696	232	13818	230	10681	222	искомая
№3	5780	203	5757	169	5361	191	2,69
№4	10668	184	9899	192	11147	197	4,77
№5	19523	232	14928	246	17273	245	8,87
	Медь						
№1	11465	166	10755	182	11358	192	1,29
№2	11779	184	11399	155	11429	190	искомая
№3	9800	166	9576	179	9746	182	0,71
№4	11662	168	11786	170	12108	168	1,87
№5	13250	190	12619	220	12906	186	2,72
	Никель						
№1	195	69,5	185	70,8	175	78,5	0,041
№2	380	77,9	412	63	355	79,4	искомая
№3	88,9	67,6	88	66	102	74,5	-
№4	98,5	71,1	96,2	75,5	88,6	60,5	-
№5	430	77,6	349	81,6	388	78,9	0,14
	Железо						
№1	1054	24,9	1064	21,5	1072	28,8	0,34
№2	1141	24,2	1377	28,8	1066	27,8	искомая
№3	506	27,5	496	22,5	516	28	0,18
№4	567	22,9	526	24,2	589	24	0,18
№5	2259	28,6	1741	30,9	1984	31,9	0,67
	Марганец						
№1	82	18	79,6	17,6	82,5	18,8	0,047
№2	526	17,4	625	17,2	474	17,1	искомая
№3	743	16,6	758	17	694	17,6	0,61
№4	345	15,6	311	15,2	366	16,4	0,25
№5	146	18,2	108	20,2	137	18,5	0,094
	Хром						
№1	59,9	7,88	53,2	10,88	51,1	8,75	0,072
№2	111	8,88	135	11,5	102	11,5	искомая
№3	134	8,62	137	8,62	132	10,1	0,25
№4	82,2	10,2	72,1	9,5	74,2	9,38	0,11
№5	24,6	11,1	25,5	10,5	25,6	9,88	0,018

7. ПРИЛОЖЕНИЕ.

Таблица 2. Результаты анализа спектра.

Элемент	Цинк	Никель	Железо	Хром	Марганец
Длина волны K_{α} , мА.	1435	1658	1936	2290	2102
Длина волны K_{β} , мА.	1285	Попал на крыло меди.	1757	-	1910
$I_{K_{\alpha}}/I_{K_{\beta}}$	4,2	-	4	-	3,8
Разность длин волн K_{α} и K_{β} , мА.	150	-	179	-	192

Таблица 3. Рассчитанные концентрации.

Элемент	Классический метод внешнего стандарта	Метод внешнего стандарта с поправкой на поглощение	Метод Расберри и Хайнриха	Паспорт
Цинк	5,4	6,50	6,45	6,06
Железо	0,4	0,39	0,41	0,43
Никель	0,11	0,13	0,14	0,15
Марганец	0,4	0,4	0,4	0,44
Хром	0,16	0,16	0,18	0,19

Блок-схема программы.