



# СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ МЕТОДОВ РФА И ЭСА-ИСП ПРИ АНАЛИЗЕ СОСТАВА ФЛЮСОВ

Л. Н. Чубов, Г. М. Григоренко, В. В. Лакомский

Установлено, что в сравнении с рентгенофлуоресцентным методом эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой обеспечивает лучшую точность определения состава флюсов.

It was found that the emission spectral analysis with inductively-bound plasma provides the better accuracy in determination of flux composition as compared with X-ray fluorescent method.

**Ключевые слова:** флюсы; рентгенофлуоресцентный анализ; эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

В анализе содержания элементов в металлах и шлаках заинтересованы не только исследователи, но и производители, а также потребители этих материалов. Если в металлах достаточно определить элементы основы и легирующие, то в случае шлаков необходимо иметь информацию не столько об элементном составе, сколько о фазовом, т. е. о соединениях элементов с кислородом и галогенидами. В середине прошлого столетия элементный состав определяли методами так называемой «мокрой» химии. С развитием приборостроения появились другие методы анализа.

Фазовый состав устанавливается с помощью рентгеноструктурных методов анализа, элементный — целого набора методов, например рентгенофлуоресцентного и эмиссионно-спектрального. Каждый из них имеет свои недостатки и преимущества. Выбор метода анализа определяется не только точностью, но и экспрессностью (для производителей на первом месте стоит экспрессность анализа, для исследователей — точность). Поэтому каждый из методов анализа необходимо оценивать с точки зрения применимости в конкретной ситуации при исследовании элементного состава материалов, прежде всего флюсов и шлаков.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) давно используется в заводских лабораториях как надежный способ неразрушающего контроля качества металлургической продукции. Его отличительной особенностью является простота пробоподготовки монолитных образцов и незначительная продолжительность измерения.

Параллельно с ним химический состав металлов и сплавов анализируют с применением метода атомно-эмиссионного искрового либо дугового разряда. Обоим методам наряду с важным для производства

преимуществом кратковременности проведения анализа присущи и недостатки: первому, — плохая воспроизводимость измерений порошкообразных проб, второму, — реальное отсутствие возможности их количественного анализа.

Если в однотипном производстве влияние слабых сторон методов сведено к минимуму, то в научно-прикладных исследованиях материалов, которые, как правило, существенно различаются и по химическому составу, и по физическому состоянию, указанные особенности приобретают резко негативное значение.

РФА является относительным методом, опирающимся на стандартные образцы. В качестве последних применяют преимущественно образцы из того же производственного процесса, предварительно проанализированные химическими средствами измерения. В этом отношении метод уступает эмиссионному анализу ЭСА-ИСП, для которого выпускают многоэлементные стандартные растворы с целью решения широкого спектра задач.

С использованием РФА, как правило, невозможно количественно определять содержание элементов ниже  $1 \cdot 10^{-4}$  %. По показателю чувствительности метод не составляет конкуренции эмиссионному и абсорбционному спектральным анализам жидких проб [1]. Точность рассматриваемых методов определяется тем, что интенсивность флуоресценции элемента в образце зависит не только от его концентрации, радиационно-физических свойств и используемого для возбуждения флуоресценции излучения, но также и от содержания и свойств других присутствующих элементов. Это взаимное влияние присутствующих элементов на характер излучения порождает так называемый «матричный эффект». Последний хоть и проявляется в ЭСА-ИСП, однако здесь его негативное влияние на результаты анализа сказывается при значительно большем соотношении элементов.



Сравнительная оценка содержания компонентов в стандартизированных образцах флюсов, мас. %

Компонент	ОСЦ-45			АН-20П			АНФ-6		
	Норма	ЭСА-ИСП	РФА	Норма	ЭСА-ИСП	РФА	Норма	ЭСА-ИСП	РФА
SiO <sub>2</sub>	41,7	41,1	40,6	23,0	24,0	20,5	2,06	2,21	1,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,14	2,33	2,00	29,9	30,2	23,8	24,6	23,5	17,3
CaO (по общему содержанию кальция)	9,9	10,0	13,7	23,9	23,1	25,6	52,9	52,6	48,3
MnO	42,3	42,5	41,6	0,43	0,45	0,40	–	–	0,01
MgO	0,82	0,84	0,57	11,4	11,1	15,7	–	1,22	1,48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83	0,78	0,70	0,84	0,80	0,58	0,13	0,19	0,09
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	–	0,40	0,33	2,36	2,30	1,71	–	0,44	0,07
S	0,009	0,01	–	0,030	0,027	0,041	0,020	0,015	0,016
P	0,085	0,09	0,10	0,012	0,014	–	0,013	0,016	0,013
F	–	–	2,7	–	–	11,6	–	–	31,2
CaF <sub>2</sub> (по содержанию фтора)	–	–	5,53	–	–	23,8	–	–	64,1
CaF <sub>2</sub> (расчетное)	7,02	6,92	–	28,1	28,3	–	68,7	70,0	–
CaO (из сырья, расчетное)	4,80	5,05	9,7	3,75	2,73	8,5	3,60	2,37	2,3
BaO	–	0,80	0,63	–	–	–	–	–	–
SrO	–	–	0,08	–	0,08	0,07	–	0,15	0,12

Слабой стороной РФА [2] являются затруднения при изготовлении образцов из порошкообразных материалов для количественного анализа. Изменяющийся в широких пределах гранулометрический состав сырьевых материалов, а также не всегда достаточная для выполнения РФА однородность контролируемых шихт оказывают негативное влияние на воспроизводимость результатов при определении элементного состава запрессованных в таблетки проб. Очевидно, что в данном случае минералогический состав и размеры зерен анализируемого и калибровочных образцов должны быть по возможности одинаковыми. Выполнить такое условие вне рамок массового анализа не представляется возможным.

В то же время следует подчеркнуть, что РФА отличается необходимой чувствительностью, обеспечивает в производственном цикле недорогой и (что особенно важно) оперативный неразрушающий контроль металлопродукции. Преимуществом анализа является возможность селективно определять состав тонкого поверхностного слоя сплава, подвергнутого упрочняющей физико-химической обработке. В этом отношении ЭСА-ИСП не сможет в ближайшей перспективе составить конкуренции методу РФА даже при оснащении прибора блоком лазерной сублимации вещества пробы.

В работе [3] предлагают точность РФА порошкообразных материалов приблизить к уровню измерений монолитных образцов путем отказа от операции плавления измельченного образца в боросодержащем плавне с последующим размолотом и прессованием аморфной массы. Вместо этого увеличивают количество исходных проб, предварительно подвергаемых в необходимой степени диспергированию. Как следует из публикации [3], оптимальных результатов достигают в случае пример-

но 10 параллельных измерений. В то же время отмечено, что анализ родственных материалов с использованием ЭСА-ИСП при двух пробах и двукратной повторяемости каждой обеспечивает как минимум в два раза лучшую точность результатов: анализ пробы FeMn установил  $\pm 0,5$  % при ЭСА-ИСП против  $\pm(1... 2)$  % у РФА.

Общее преимущество метода ЭСА-ИСП перед РФА в оценке состава оксидных и подобных систем подтвердили результаты количественного определения элементов в стандартах сварочных флюсов, выпускаемых в размолотом состоянии. Из приведенных данных (таблица) следует, что результаты РФА существенно отличаются как от нормативных показателей, так и от значений, полученных по методу ЭСА-ИСП. Это можно объяснить тем, что при калибровке РФ-спектрометра использовали стандарты с содержанием элементов, явно выходящим за границы предполагаемого состава исследуемых флюсов.

В то же время очевидно, что с использованием мультиспектральных стандартов в методе ЭСА-ИСП можно получить качественные результаты даже в условиях широкого варьирования содержания компонентов.

1. Рентгенофлуоресцентный анализ / В. П. Афонин, Н. И. Комяк, В. П. Николаев, Р. И. Плотников. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1991. – 173 с.
2. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях: Сб. науч. тр. / Под ред. Х. Эрхардта. – М.: Металлургия, 1985. – 255 с.
3. Карманов В. И., Загородний В. В. Оперативный рентгеноспектральный контроль состава шихт сварочных материалов // Завод. лаб. – 1989. – 55, № 6. – С. 31–36.