Анализ оксидных порошковых материалов, подготовленных методом сплавления с флюсом, на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре*

УДК 543.427.42

Сплавление порошковых материалов с флюсом является эффективным методом подготовки проб для рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). При сплавлении устраняется неоднородность материала пробы, вызванная разным размером зерен, а также минералогическими различиями. При переходе образца в стеклообразное состояние происходит гомогенизация свойств, что позволяет расширить диапазоны калибровки за счет применения различных стандартных образцов, включая синтетические.

В статье с помощью подготовки проб методом сплавления демонстрируется построение единой градуировочной характеристики (калибровка) для таких материалов, как минералы, руды, огнеупоры и т. д.

Ключевые слова: волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр, метод сплавления с флюсом, градуировочный график

Статья получена 13.05.2021
Принята к публикации 31.05.2021

Оборудование

Исследования проводили на рентгеновском спектрометре с дисперсией по длине волны Supermini 200 Rigaku. По сравнению с энергодисперсионными спектрометрами этот прибор имеет лучшую чувствительность к легким элементам, таким как Na, Mg и P, и не показывает спектрального перекрытия между типичными линиями, благодаря высокому спектральному разрешению волнодисперсионной оптики.

Использование рентгеновской трубки мощностью 200 Вт (с воздушным охлаждением) и системы с тремя сменными кристаллами дает возможность анализировать элементы в широком диапазоне от кислорода до урана.

Коррекция в методе сплавления

При подготовке проб минералов, руд и огнеупоров методом сплавления необходимо учитывать особенности каждого материала и применять различные условия сплавления, такие как коэффициент разбавления и окисляющий реагент. Кроме того, некоторые пробы содержат кристаллическую воду или карбонаты, что приводит либо к потерям при прокаливании (ППП), либо к увеличению массы пробы (озоление).

Установленное в спектрометре Supermini200 программное обеспечение ZSX Guidance содержит дополнительную функцию под названием «Коррекция на сплавление» (Fusion Bead Correction), которая учитывает различные факторы, приводящие к погрешностям в методе сплавления, таким как разница в соотношении смеси флюс/окисляющий реагент/проба, ППП и/или озоление. Другая важная задача этой функции – матричная коррекция на поглощение

* На правах рекламы.

Таблица 1. Используемые стандартные материалы

Номер	Материал
BAS	
BAS203a	Тальк
BCS313-1	Диоксид кремния высокой чистоты
BCS314	Кирпич кремнеземный
BCS315	Огнеупорный кирпич
BCS368	Доломит
BCS369	Магнезитовый хром (Хром-магнезия)
BCS370	Магнезитовый хром (Хром-магнезия)
BCS375	Натриевый полевой шпат
BCS376	Калийный полевой шпат
BCS358	Цирконий
BCS389	Магнезия высокой чистоты
BCS393	Известняк
BCS394	Кальцинированный боксит
BCS395	Боксит
BAS 683	Железная руда

Номер	Материал
NIST	
NBS98a	Пластиковая глина
NBS120c	Фосфатная порода, Флорида
SRM 1c	Глинистый известняк
SRM 69b	Боксит, Арканзас
SRM 696	Боксит, Суринам
SRM 697	Боксит, Доминикана
SRM 698	Боксит, Ямайка
SRM 70a	Калийный полевой шпат
SRM 99a	Натриевый полевой шпат
NIST81a	Стеклянный песок
NIST1413	Стеклянный песок (с высоким содержанием глинозема)
NBS694	Фосфатная порода, Запад
CSJ	
R-603	Глина
R-701	Полевой шпат
R-801	Агальматолит

Номер	Материал
TARJ	
JRRM511	Хромомагнезиальный огнеупор
JRRM602	Циркон-циркониевый огнеупор
JRRM701	Глинозем-циркон-кремнезем огнеупорный
JCA	
RM-611	Портландцемент
RM-612	Портландцемент
RM-613	Портландцемент
ECISS	
ECISS782	Доломит
ECISS776	Огнеупорный кирпич
JSS	
JSS009-2	Чистый оксид железа (III)

и усиление действия находящихся в пробе элементов. Коррекция на сплавление играет важную роль в анализе и демонстрируется в представленной работе.

Стандартные образцы

В табл. 1 перечислены сертифицированные стандартные образцы, использованные в эксперименте. Чтобы расширить диапазон калибровки, для некоторых компонентов использовали реагенты для изготовления синтетических стандартных образцов, которые перечислены в табл. 2.

В табл. 3 приведен интервал концентраций для стандартных материалов и диапазон калибровки, включая синтетические сплавленные стандартные образцы для каждого компонента.

Подготовка проб

В качестве флюса использовали тетраборат лития ($Li_2B_4O_7$), который сушили при температуре 675 °C. Соотношение разбавления (смешивания) пробы к массе флюса составляло 1:10 для всех материалов, за исключением хромомагнезиальных огнеупоров (1:20).

Окисляющий реагент нитрат лития применяли только для хромомагнезиальных огнеупоров, где весовое соотношение пробы к флюсу составляло 1:10.

Таблица 2. Состав синтетических плавленых гранул

Реагент	Компонент	Содержание компонента, масс. %	Содержание LOI, масс. %
Na_2CO_3	Na_2O	25	75
Al_2O_3	Al_2O_3	100	0
Li_3PO_4	P_2O_5	25	75
K_2CO_3	K_2O	50	50
$CaCO_3$	CaO	100	0
TiO_2	TiO_2	10	90

Таблица 3. Диапазон концентраций стандартных образцов и калибровки

Компонент	Диапазон концентраций справочных материалов, масс. %	Диапазон калибровки, масс. %
Na_2O	0,003–10,4	0,003–**25,0***
MgO	0,001–96,7	0,001–96,7
Al_2O_3	0,036–88,8	0,036–**100**
SiO_2	0,2–99,78	0,2–99,78
P_2O_5	0,004–33,34	0,004–33,34
K_2O	0,004–11,8	0,004–**50,0**
CaO	0,006–66,25	0,006–**100**
TiO_2	0,004–4,961	0,004–**10,0**
MnO	0,000–0,596	0,000–0,596
Fe_2O_3	0,012–99,84	0,012–99,84
Cr_2O_3	0,001–52,51	0,001–52,51
ZrO_2	0,034–92,7	0,034–92,7
HfO_2	0,00–1,63	0,00–1,63
SO_3	0,001–6,07	0,001–6,07
SrO	0,003–0,28	0,003–0,28
LOI	0,00–47,4	0,00–**90,0**

* Выделенные значения относятся к синтетическим стандартным образцам.

Таблица 5. Сводка калибровки

Компонент	Диапазон калибровки, масс. %	Точность, масс. %	Номер рисунка
SiO_2	0,2–99,78	0,27	1
Al_2O_3	0,036–100	0,26	2
MgO	0,001–96,7	0,18	3
Na_2O	0,003–25,0	0,075	4
CaO	0,006–100	0,30	5
K_2O	0,004–50,0	0,032	
P_2O_5	0,004–33,34	0,049	
TiO_2	0,004–10,0	0,043	
MnO	0,000–0,596	0,067	
Fe_2O_3	0,012–99,84	0,26	6
Cr_2O_3	0,001–52,51	0,038	
ZrO_2	0,034–92,7	0,34	7
HfO_2	0,00–1,63	0,035	
SO_3	0,001–6,07	0,031	8

Образцы сплавляли на настольной высокочастотной плавильной машине Rigaku. Температура сплавления составляла 1200 °C для всех материалов, за исключением портландцемента, который плавили при 1075 °C для предотвращения улетучивания серы.

Условия измерения

Анализ каждого сплавленного диска проводили в вакууме на спектрометре Supermini200 с рентгеновской трубкой мощностью 200 Вт с Pd-мишенью и торцевым окном. Режим работы трубки: 50 кВ, 4,0 мА с пятном измерения 30 мм в диаметре. Условия измерения каждого компонента приведены в табл. 4. Время счета для каждого элемента составило 20 с для пика и 20 с для фона.

Общее время измерения одной пробы с 15-ю компонентами составило примерно 12 мин.

Результат калибровки

Результаты калибровки сведены в табл. 5, а типичные калибровочные кривые показаны на рис. 1–8, где для некоторых точек указан материал пробы, поскольку для калибровки использовали пробы различных материалов.

Таблица 4. Условия измерения

Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Sr	Zr	Hf
Линия	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Lα	Lβ1
Фильтр	–	–	–	–	–	–	Al	–	–	–	–	–	–	–	–
Кристалл	RX25	RX25	PET	PET	PET	PET	PET	PET	LiF (200)	LiF (200)	LiF (200)	LiF (200)	LiF (200)	PET	LiF (200)
Детектор	F-PC	F-PC	F-PC	F-PC	F-PC	F-PC	F-PC	F-PC	SC	SC	SC	SC	SC	F-PC	SC

Точность калибровки рассчитывали по формуле:

$$Accuracy = \sqrt{\frac{\sum_i \left(C_i - \hat{C}_i\right)}{n-m}},$$

где C_i – расчетное значение стандартного образца, $\hat{C}_i$ – аттестованное значение стандартного образца, n – количество стандартных образцов, m – число степеней свободы.

Когда коэффициенты матричной коррекции были рассчитаны теоретически, параметры ППП / озоление (LOI / GOI) были обозначены как компоненты баланса в модели де Йонга. Это позволило скорректировать различные факторы погрешностей в методе сплавления и компенсировать влияние ППП / озоления (LOI / GOI).

Это означает, что нет необходимости количественно определять вклад ППП / озоление (LOI / GOI) или прокаливать неизвестные образцы перед анализом, хотя конкретное содержание параметров ППП / озоление (LOI / GOI) неизвестно.

Результаты калибровки демонстрируют хорошую точность, которая была получена на всем интервале, несмотря на то, что для построения калибровочных кривых использовали различные

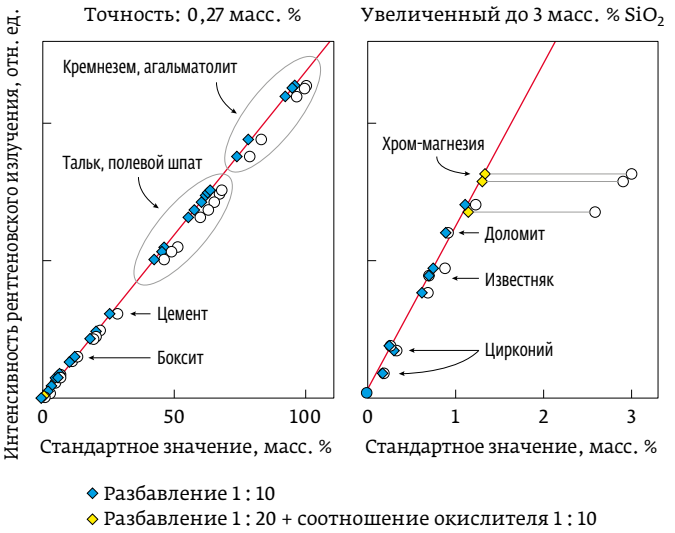

Рис. 1. Калибровочный график для SiO_2

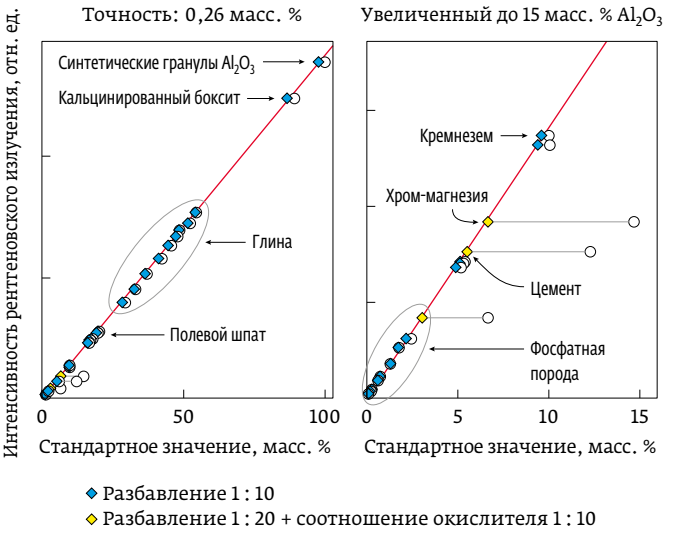

Рис. 2. Калибровочный график для Al_2O_3

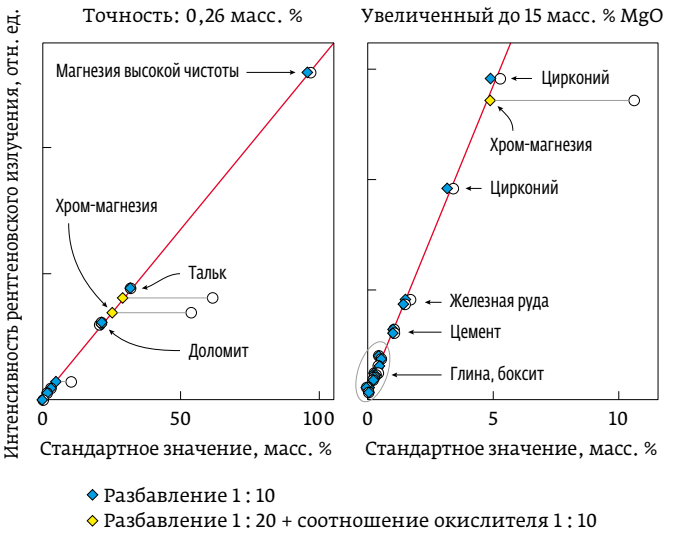

Рис. 3. Калибровочный график для MgO

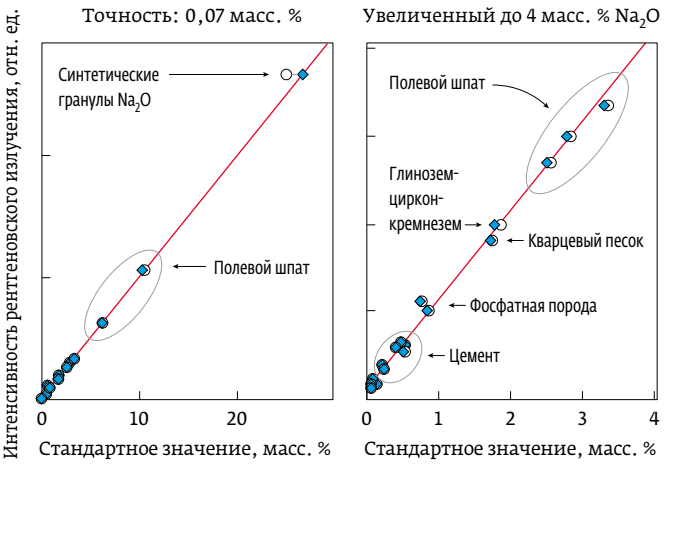

Рис. 4. Калибровочный график для Na_2O

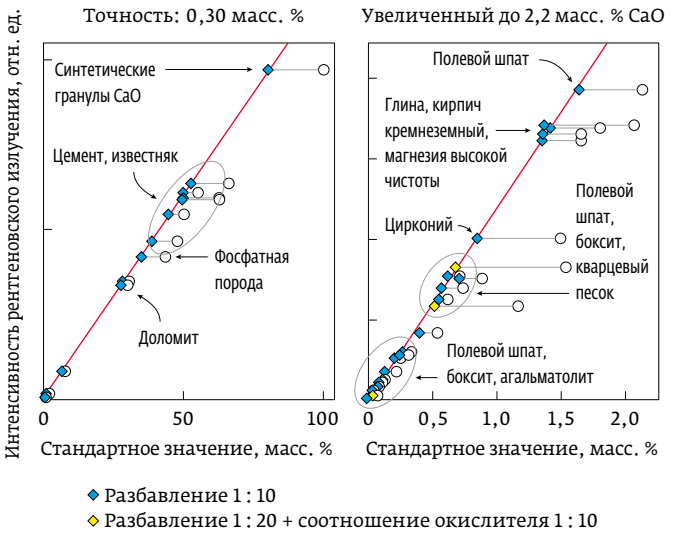

Рис. 5. Калибровочный график для CaO

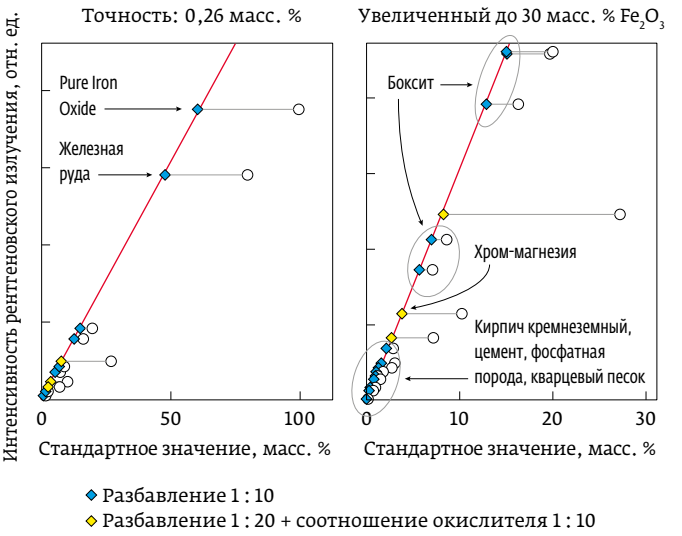

Рис. 6. Калибровочный график для Fe_2O_3

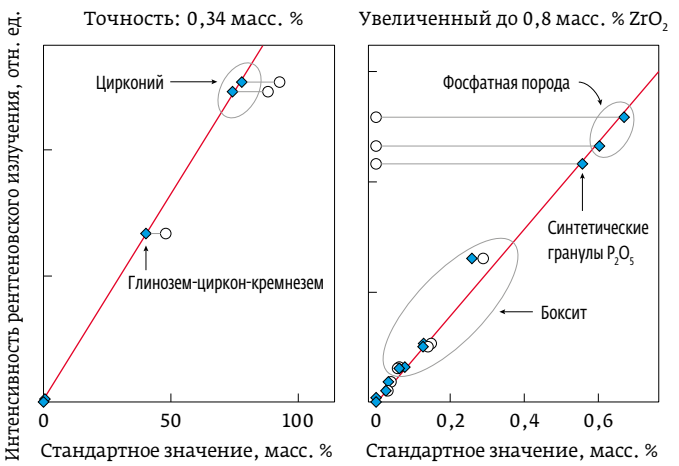

Рис. 7. Калибровочный график для ZrO_2

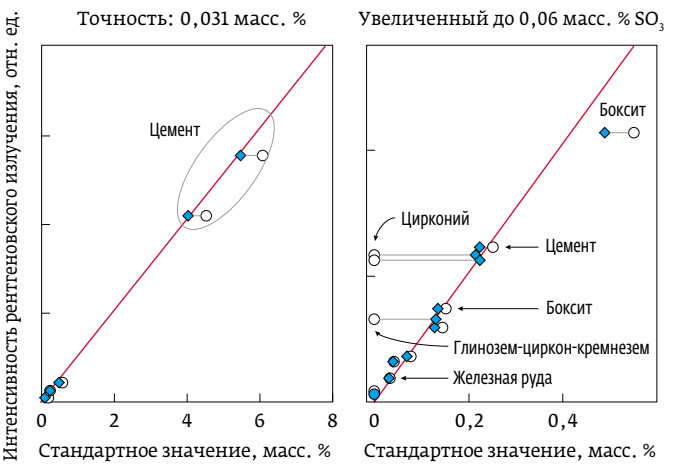

Рис. 8. Калибровочный график для SO_3

стандартные материалы и дополнительные синтетические стандарты.

Если линии компонентов пробы перекрываются, нужна коррекция перекрытия, что и было сделано в эксперименте: Zr-Lα с P-Kα, Cr-Kβ1 с Mn-Kα, P-Kα с Zr-Lα и Zr-Lγ1 с S-Kα.

Заключение

Полученные результаты убедительно показывают, что применение метода подготовки проб сплавлением, корректировка на ППП/озоление (LOI/GOI), разбавление пробы флюсом и окисляющим реагентом позволяют построить единую калибровочную кривую с широким диапазоном концентраций для различных материалов, таких как природные минералы и руды.

Кроме того, можно расширить диапазон калибровки за счет применения синтетического стандартного образца.

Использование данного метода для анализа широкого спектра природных минералов и руд в различных производственных и научных областях становится возможным благодаря программному обеспечению, а также аппаратным особенностям спектрометра Supermini200 Rigaku, обеспечивающим его высокую чувствительность и спектральное разрешение как легких, так и тяжелых элементов.

Подготовил к. ф.-м. н. Н. Н. Герасименко
по материалам:
https://www.rigaku.com/applications

Новый дайджест по стандартизации и техническому регулированию

С апреля 2021 года ФГУП «Российский научно-технический центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия» («СТАНДАРТИНФОРМ») начал работу по формированию и опубликованию еженедельного дайджеста по стандартизации и техническому регулированию. На текущий момент опубликовано три информационных бюллетеня. Еженедельный мониторинг новостей в сфере международной и региональной стандартизации и технического регулирования представлен в удобной форме на сайте ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» в разделе «Пресс-центр»: https://www.gostinfo.ru/WeeklyDigest/. Дайджест собирается по материалам, опубликованным за неделю на официальных сайтах ISO, CEN, Европейской комиссии, ЕЭК, и содержит оперативную информацию о разнообразных новостях, мероприятиях, событиях и документах из области стандартизации и технического регулирования. Создатели сервиса уверены, что он будет полезен многим коллегам, позволит им быть в курсе событий и оперативно реагировать на факты, связанные с отраслью в целом.

На данный момент информационный сервис предоставляется на безвозмездной основе. Желающие могут оформить подписку на еженедельную электронную рассылку, направив письмо с запросом в свободной форме на e-mail: expertnews@gostinfo.ru.

Источник:
ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»