

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий

УДК 543.426

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-65-69

ПРИЧИНЫ ПОГРЕШНОСТЕЙ НЕДЕСТРУКТИВНОГО СПОСОБА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА МАЛЫХ ПРОБ С РАЗБАВЛЕНИЕМ ТВЕРДЫМ РАЗБАВИТЕЛЕМ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАРГАНЦА В ЦИМАНТРЕНАХ

© В. Н. Таланова, О. Л. Лепендина, А. Г. Буяновская,
Л. В. Гумилева, Е. С. Келбышева¹

Статья поступила 23 марта 2017 г.

На примере рентгенофлуоресцентного анализа нескольких органических соединений марганца исследованы причины ошибок неdestructивной методики по способу внешнего стандарта с разбавлением, принятой в практике элементного анализа в ИНЭОС РАН. Обсуждены метрологические различия при использовании в качестве разбавителей эмульсионного полистирола и хроматографической целлюлозы.

Ключевые слова: элементный рентгеноспектральный анализ; органические соединения; погрешности; марганец; цимантрены.

Принятая в практике лаборатории микроанализа (ЛМА) ИНЭОС РАН методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [1] является универсальным способом определения более 25 металлов в составе разнообразных металлоорганических соединений (МОС) и полимеров. Основой методики является способ внешнего стандарта с разбавлением [2].

При рентгенофлуоресцентном анализе впервые синтезированных в исследовательских целях веществ доступная для элементного анализа масса вещества не превышает 10 – 15 мг. Содержание металлов в МОС может достигать 40 – 70 %. Прямой рентгенофлуоресцентный анализ веществ с органической основой невозможен, так как вследствие самопоглощения при больших концентрациях металлов резко падает чувствительность аналитических графиков [1, с. 248]. Поэтому такие вещества разбавляют: 100 – 200-кратное разбавление позволяет, используя 3 – 5 мг вещества и примерно 1 г полистирола (ПС), изготовить образец-излучатель с универсальной для разных веществ матрицей, на 98 % состоящей из углерода. При этом все образцы имеют одинаковую толщину, близкую к условиям РФА в насыщенном слое, одинаковую площадь излучающей поверхности и постоянную поверхностную плотность. При таком разбавлении содержание металла в образце-излучателе составляет от 0,0005 до 0,5 %, что попадает в диапазон линейности градуировочного графика.

Эффекты микроабсорбционной неоднородности образцов — смесей частиц с разными абсорбционными свойствами — проявляются, если при РФА органических соединений металлов для калибровки спектрометра используют образцы-стандарты, приготовленные из неорганических соединений. Ошибок такого характера удастся избежать, используя в качестве стандартных образцов только чистые металлоорганические соединения, состав которых предварительно подтвержден данными химического элементного анализа [3].

При внедрении этого метода в практику ЛМА было показано хорошее совпадение результатов РФА и химических методов определения металлов. При этом стандартное отклонение S_n , рассчитанное по результатам РФА 10 параллельных проб, во всех случаях не превышало допустимых в элементном анализе 0,5 %.

Однако в практике применения данного метода бывают случаи, когда отклонения от истинного содержания металла в 2 – 3 раза превышают допустимые в элементном органическом анализе 0,5 %.

В представленной работе предпринята попытка разобраться в причинах таких экстремальных ошибок. Для этого использовали серию синтезированных в ИНЭОС РАН цимантронов — индивидуальных органических соединений марганца, чистота которых была подтверждена данными автоматического CHN-анализа.

¹ Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия; e-mail: analyst@ineos.ac.ru

Приготовление анализируемых образцов (АО). На микровесах ВЛР-20 брали навески: 5–7 мг вещества (m_v) и 980–990 мг эмульсионного полистирола марки ПСЭ-1 ($M_{пс}$) и переносили их в яшмовую ступку, добавляя для лучшей гомогенизации 2–3 мл этилового спирта. Смесь перемешивали до полного высыхания, переносили в пресс-форму диаметром 20 мм и прессовали под нагрузкой 10 т. Полученные таблетки (образцы-излучатели) маркировали с указанием на них шифра вещества, символа определяемого элемента и рассчитанного по массам взятых навесок коэффициента разбавления $K_p = (m_v + M_{пс})/m_v$. Таким же способом готовили стандартные образцы (СО) для калибровки спектрометра. Из навески чистого полистирола (примерно 1 г) прессовали фоновый образец (ФО).

Аппаратура и условия анализа. В работе использовали спектрометр VRA-30 (Carl Zeiss, Германия). Рентгеновскую флуоресценцию возбуждали с помощью рентгеновской трубки с Мо-анодом в режиме 40 кВ, 20 мА. Использовали кристалл-анализатор LIF200, коллиматор 0,17°, детекторы SD+FD. Измерения проводили в вакууме (VAC), время счета составляло 10 с. В качестве аналитической использовали линию $MnK\alpha_{1,2}$, угол максимума пика линии — 62,91°. (В дальнейшем аналитическую линию будем обозначать символом $MnK\alpha$, не подчеркивая значками 1, 2 ее дублетный характер.) Для размещения 20 мм образцов в держателе спектрометра использовали медные вкладыши с диаметром окна 18 мм.

Измерения, калибровка спектрометра и расчет концентраций. Аналитическим сигналом (АС) в РФА является высота пика аналитической линии над фоном, которую измеряют как разность скорости счета I (имп/с) в точках максимума и на крыльях аналитической линии. Измерения интенсивности на крыльях линии обязательны для образцов разного состава. В нашем случае все сравниваемые образцы на 99 % состоят из полистирола, поэтому их фоновое излучение одинаково и может быть измерено в точке максимума пика линии $MnK\alpha$ от образца из чистого ПС. Время счета t (с) выбирают в соответствии с ин-

тенсивностью I (имп/с) для набора статистически достоверного числа импульсов: N (тыс. имп) = It [1]. Для расчета концентрации Mn в образце (c_{Mn} , %) используют разность средних значений двух-трех повторных измерений $N_{MnK\alpha}$ от анализируемого и фонового образцов. Величина этой разности по сути является аналитическим сигналом.

Так, для анализируемого образца

$$AC(AO) = [N_{MnK\alpha}(AO) - N_{MnK\alpha}(FO)].$$

При калибровке спектрометра для определения Mn используют СО, приготовленный из полиорганосилоксана марганца, состав которого был установлен по данным полярографии — 16,33; 16,47 % Mn , спектрофотометрии — 15,24; 15,19 % Si и СН-экспресс-гравиметрии: 39,82; 39,97 % C и 3,51; 3,23 % H . Это таблетка из ПС, маркированная 0,158 % Mn .

Измеряют $AC(CO)$ (тыс. имп.) = $[N_{MnK\alpha}(CO) - N_{MnK\alpha}(FO)]$, затем рассчитывают удельную интенсивность (тыс. имп/%) : $N_s MnK\alpha = AC(CO)/0,158$ % Mn . В пределах интервала концентраций от 0,0005 до 0,5 % Mn эта величина постоянна. Верхний и нижний пределы области рабочих концентраций рассчитывают как описано в работе [1, с. 250].

Процедура измерений сводится к следующему: в камеру спектрометра одновременно помещают два анализируемых образца — стандартный и фоновый. От каждого из них за 10 с по 2–3 раза измеряют величину $N_{MnK\alpha}$. Средние арифметические этих величин используют для расчетов $AC(AO)$ и концентрации марганца в образце: $c_{Mn} = AC(AO)/N_s MnK\alpha$.

Искомое содержание марганца в веществе получают, умножив c_{Mn} на коэффициент разбавления (%) $Mn = AC(AO)/N_s \cdot K_p$.

Экспериментальная часть. Проанализировали серию образцов, состоящую из 5 цимантронов (производные трикарбонил (циклопентадиенил) марганца). В табл. 1 приведены брутто-формулы и результаты определения C , H , N (анализатор CE 1106), Br (метод меркуриметрического титрования) и Mn (метод РФА) наряду с вычисленными значениями концентраций аналитов.

Таблица 1. Результаты определения (%) C , H , N , Br и Mn в циматренах

Шифр и брутто-формула	C		H		N		Br		Mn	
	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено
Kel-43	57,0	57,86	4,57	4,89	3,97	3,75	—	—	15,55	14,5
$C_{17}H_{16}NO_4Mn$		57,81		4,64		3,81				15,8
Kel-51	60,99	60,99	4,82	4,83	2,09	2,02	—	—	8,21	9,6
$C_{34}H_{12}NO_{10}Mn$		60,74		4,74		2,03				8,6
Kel-50	49,43	49,15	2,44	2,14	—	—	19,34	19,3	13,3	13,7
$C_{17}H_{19}O_4BrMn$		49,44		2,29				19,0		11,9
Kel-33	66,95	67,14	8,20	8,31	2,11	2,11	—	—	8,28	8,7
$C_{37}H_{54}NO_6Mn$		66,97		8,29		2,09				9,5
Kel-55	57,87	57,74	4,86	4,22	7,11	6,94	—	—	13,93	14,9
$C_{15}H_{18}N_2O_4Mn$		57,85		4,27		6,99				13,2

Таблица 2. Результаты рентгенофлуоресцентного определения Mn при анализе образцов с обеих сторон

Шифр вещества	K_p	$NMnK\alpha_{\text{верх}}$, тыс. имп.	$NMnK\alpha_{\text{низ}}$, тыс. имп.	$NMnK\alpha_{\text{ср}}$, тыс. имп.	Δ , тыс. имп.	δ , %	% Mn*
Kel-43	186,42	30,1	37,5	33,8	-7,4	21,9	15,7
	194,14	24,5	30,9	27,7	-6,4	23,1	15,3
Kel-51	199,96	15,0	17,1	16,1	-2,1	13,1	8,1
	199,15	15,3	15,4	15,4	-0,1	0,6	8,3
Kel-50	176,90	22,4	22,8	22,6	-0,4	1,8	13,0
	199,40	21,2	19,9	20,6	-1,3	6,3	12,8
Kel-33	195,56	16,1	16,1	16,1	0,0	0,0	8,4
	174,85	16,9	19,5	18,2	-2,6	14,2	8,5
Kel-55	196,49	22,8	27,2	25,0	-4,4	17,6	13,8
	120,13	36,0	39,2	27,2	-3,2	8,6	13,9

* $\delta_{\text{ср}} = 10,7\%$.

Из данных табл. 1 видно, что предварительно проверенные с помощью CHN-анализатора вещества являются химически чистыми индивидуальными соединениями. Однако при этом результаты двух параллельных определений Mn в каждом из анализируемых веществ методом РФА заметно расходятся.

Визуальный осмотр проанализированных образцов-таблеток показал, что интенсивность окраски неравномерна по толщине таблетки. Возможно, вещество при прессовании несколько смещается, как бы «выдавливается» из эмульсионного полистирола. Для проверки этого предположения проанализировали все образцы из серии представленных в табл. 1 веществ с обеих сторон. В табл. 2 приведены результаты анализа, среднее значение $NMnK\alpha_{\text{ср}}$, рассчитана разница Δ между измеренными величинами $NMnK\alpha_{\text{верх}}$ и $NMnK\alpha_{\text{низ}}$ и оценена степень неоднородности образцов $\delta (\%) = \Delta / NMnK\alpha_{\text{ср}} \cdot 100$.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что именно высокой степенью неоднородности распределения цимантенов в толще таблеток (до 23 %) объясняются показанные в табл. 1 расхождения результатов определения Mn методом РФА. Предположение о возможном «выдавливании» более пластичных, чем эмульсионный полистирол, веществ при прессовании подтверждается повторяющимся фактом превышения величины $NMnK\alpha_{\text{низ}}$ над $NMnK\alpha_{\text{верх}}$. Однако при расчете содержания Mn по среднему значению $NMnK\alpha$ были получены близкие к вычисленным результаты с хорошей сходимостью. Этот методический прием измерения АС с двух сторон таблеток из разбавленных полистиролом веществ стал правилом для аналитика в ЛМА ИНЭОС РАН.

Для проверки правильности калибровочного параметра РФА для определения Mn в полистироле по принятому в практике ЛМА стандарту — 0,158 % Mn — мы воспользовались серией уже приготовленных образцов из химически чистых цимантенов. Рассчитав концентрации Mn в них по соответствующим значениям K_p и маркировав каждый из них этими вычисленными значениями % Mn, проанализировали ФО и десять новых СО Mn (с двух сторон).

Таблица 3. Результаты анализа серии образцов цимантенов, маркированных как СО

СО(ПС)	Содержание Mn, %	АС(CO), тыс. имп.	$N_s MnK\alpha$, тыс. имп./%	$\Delta = N_s - N_{s, \text{ср}}$, тыс. имп.
1	0,044	15,91	361,6	9,8
2	0,049	17,85	364,3	12,5
3	0,084	29,91	356,1	4,3
4	0,080	27,69	346,1	-5,7
5	0,068	23,10	339,7	-12,1
6	0,065	20,56	337,0	-14,8
7	0,042	14,90	356,9	5,1
8	0,042	15,15	360,7	8,9
9	0,069	24,75	358,7	6,9
10	0,113	38,1	337,2	-14,7
			$N_{s, \text{ср}} = 351,8$	$\Delta_{\text{ср}} = \pm 9,5$
(СО)*	0,158	55,8	353,0	

По среднему значению (верх – низ) рассчитали величину АС и, соответственно, $N_s MnK\alpha / \% Mn$ (табл. 3).

При рассмотрении приведенных в табл. 3 данных ясно, что используемые стандартные образцы пригодны: $N_{s, \text{ср}} = N_s(0,158 \text{ Mn})$. Погрешность калибровки (σ) составляет 2,7 % отн.

Из Kel-50 приготовили 10 образцов-излучателей для расчета величины стандартного отклонения S_n (%) результатов рентгенофлуоресцентного определения Mn (табл. 4).

Располагая хроматографической целлюлозой, менее пластичной, чем полистирол, мы проверили, насколько изменится степень неоднородности образцов из этих веществ, если их разбавить целлюлозой.

Для этого из тех же веществ приготовили образцы на основе целлюлозы и проанализировали их с двух сторон. Результаты анализа и оценка степени неоднородности распределения веществ в толще таблеток из целлюлозы приведены в табл. 5.

Полученные результаты подтвердили правильность нашего предположения о том, что в более жесткой, чем эмульсионный полистирол, целлюлозе степень неоднородности вследствие «выдавливания» должна уменьшиться. Действительно, средняя степень неоднородности при разбавлении полистиролом

Таблица 4. Результаты рентгенофлуоресцентного определения Mn в десяти навесках Kel-50 (образцы приготовлены с полистиролом)

АО	m_b , мг	K_p	АС, тыс. имп.	Содержание Mn, %	Δ , %	Δ^2
1	5,580	176,9	20,10	13,0	0,0	0,00
2	6,790	146,1	24,65	13,2	+0,2	0,04
3	5,883	167,3	21,62	13,3	+0,3	0,09
4	5,619	174,9	19,44	12,5	-0,5	0,25
5	5,207	199,4	18,15	13,3	+0,3	0,09
6	5,629	174,9	19,96	12,8	-0,2	0,04
7	6,159	159,9	20,42	13,1	+0,1	0,01
8	5,749	171,3	20,98	13,2	+0,2	0,04
9	6,484	151,9	22,66	12,7	-0,3	0,09
10	5,978	193,1	18,32	12,9	-0,1	0,01

Примечание. Отклонение среднего содержания Mn (13,0 %) от вычисленного значения (13,3 %) в табл. 1 составляет 0,3 %, $S_n = 0,27$ %.

Таблица 5. Результаты рентгенофлуоресцентного определения Mn при анализе образцов на основе целлюлозы с обеих сторон

Номер образца	Шифр вещества	K_p	$NMnK\alpha_{\text{верх}}$, тыс. имп.	$NMnK\alpha_{\text{низ}}$, тыс. имп.	$NMnK\alpha_{\text{ср}}$, тыс. имп.	Δ , тыс. имп.	Степень неоднородности δ , %*
1	Kel-43	178,00	18,43	18,99	18,71	-0,56	3,0
		183,68	14,46	15,29	14,88	-0,83	5,6
2	Kel-51	181,88	9,76	10,47	9,99	-0,45	4,5
		166,13	10,07	10,47	10,27	-0,45	3,9
3	Kel-50	188,50	11,63	12,47	12,05	-0,84	7,0
		171,39	13,34	13,82	13,58	-0,48	3,5
4	Kel-33	177,60	8,98	9,28	9,13	-0,30	3,3
		166,34	9,48	9,8	9,64	-0,32	3,3
5	Kel-55	163,75	17,18	17,73	17,46	-0,55	3,2
		185,88	12,23	12,36	12,30	-0,13	1,1

* $\delta_{\text{ср}} = 3,7$ %.

Таблица 6. Результаты анализа СО на основе целлюлозы и расчета калибровочных параметров $N_s MnK\alpha$

Номер СО(цлз)	Содержание Mn, %	АС(СО), тыс. имп.	N_s , тыс. имп./%	$\Delta = N_s - N_{s,\text{ср}}$, тыс. имп.
1	0,049	8,92	182,0	+2,6
2	0,037	6,51	175,9	-7,3
3	0,088	16,22	184,3	+4,9
4	0,069	12,15	176,1	-3,3
5	0,085	15,90	187,0	+7,7
6	0,076	12,40	163,2	-7,0
7	0,046	8,15	177,2	-2,2
8	0,051	9,29	182,1	+2,7
9	0,083	14,53	175,0	-4,4
10	0,073	13,57	185,9	+6,4
			$N_{s,\text{ср}} = 178,6$	$\Delta_{\text{ср}} = \pm 4,0$

составляет 10,7 %, в то время как при разбавлении целлюлозой она уменьшается до 3,7 %, т.е. примерно в три раза.

Вычислив в соответствии с приведенными в табл. 4 коэффициентами разбавления содержание марганца в образцах, маркировали их как СОМn(цлз). Для измерения фонового излучения приготовили ФО из целлюлозы. В табл. 6 показаны результаты измерений АС(СОМn, цлз) по среднему (верх – низ) значению

$NMnK\alpha$ и расчетов концентрационной чувствительности $N_s/\%$ Mn градуировочного графика для РФА образцов на основе целлюлозы.

Таким образом, мы установили калибровочный параметр для РФА на Mn в целлюлозе с погрешностью 2,2 % отн.

В заключение мы сравнили спектральные свойства образцов на основе полистирола и целлюлозы (табл. 7) и метрологические характеристики рентгенофлуоресцентного определения марганца в образцах на основе полистирола и целлюлозы (табл. 8). В табл. 7 наряду со степенью неоднородности δ приведены расчетные суммарные значения $\mu_m^{MnK\alpha}$ стандартных образцов, их плотности ρ , а также расчетные массы M_s смесей вещество-разбавитель, необходимые для получения насыщенного слоя образцов диаметром 20 мм. Способ проведения таких расчетов можно найти в руководстве [1, с. 249]. На основании расчетной величины M_s была оценена эффективность разбавленной пробы вещества в формировании измеряемого АС ($M_s/M_{\text{обр}}$).

Из приведенных в табл. 7 данных следует, что вследствие существенно разных абсорбционных свойств образцов из полистирола и целлюлозы эффективность взятой навески вещества в формировании

Таблица 7. Спектрометрические свойства образцов на основе полистирола и целлюлозы

Разбавитель	$\mu^{MnK\alpha}$, см ² /г	M_s , мг	$M_s/M_{обр}$	δ , %	ρ , г/см ³
Полистирол	11,49	857	0,868	10,7	1,007
Целлюлоза	18,29	540	0,547	3,7	1,570

аналитического сигнала в случае ПС выше (почти 90 %), чем при разбавлении целлюлозой (около 60 %). Если в процессе прессования вещество смещается, как бы выдавливаясь, то можно было бы обнаружить большую, чем в полистироле, степень неоднородности. Мы наблюдаем противоположное. Отсюда следует, что в качестве разбавителя при РФА описанных образцов предпочтительно использовать целлюлозу.

Таким образом, установлено, что обнаруженные экстремальные погрешности рентгенофлуоресцентного определения Mn в цимантренах не связаны с ошибками калибровки. Основной причиной была неоднородность распределения вещества в образце, подтвержденная результатами РФА образцов-излучателей с обеих сторон. Показано, что влияние указанной неоднородности может быть успешно устранено по-

Таблица 8. Метрологические характеристики рентгенофлуоресцентного определения Mn в образцах на основе полистирола и целлюлозы

Разбавитель	N_s , тыс. имп.	N_f , тыс. имп.	$C_{пр}$, %*	σ , % отн.
Полистирол	353,0	4,0	0,0001	2,7
Целлюлоза	178,6	1,8	0,0008	2,2

* $C_{пр}$ — минимальная концентрация Mn, определяемая в этих образцах.

средством анализа образцов с двух сторон. Для ее устранения можно также использовать целлюлозу в качестве разбавителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы количественного элементного микроанализа / Под ред. Н. Э. Гельман. — М.: Химия, 1987. — 293 с.
2. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. — М.: Химия, 1982. — 207 с.
3. Лепендина О. Л. Тезисы докладов пятой Всесоюзной конференции по аналитической химии органических соединений. — М.: Наука, 1984. С. 15.
4. Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. — М.: Наука, 1982. — 373 с.

Compliance verification. Laboratory accreditation

UDC 543.426

SOURCES OF ERRORS IN NONDESTRUCTIVE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF SMALL SAMPLES DILUTED WITH A SOLID DILUENT: XRF DETERMINATION OF Mn IN CYMANTRENES

© V. N. Talanova, O. L. Lependina, A. G. Buyanovskaya, L. V. Gumileva, and E. S. Kelbysheva

Submitted March 23, 2017.

Results of x-ray fluorescence analysis of several organic manganese compounds are used to study and elucidate the sources of errors in a non-destructive technique of analysis by the method of external standard with dilution accepted in practice of elemental analysis at the Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences. Metrological differences occurred when using emulsion polystyrene and chromatographic cellulose as diluents are discussed.

Keywords: elemental x-ray fluorescence analysis; organic compounds.

REFERENCES

1. Methods of quantitative elemental microanalysis / Gel'man N. É., ed. — Moscow: Khimiya, 1987. — 293 p. [in Russian].
2. Losev N. F., Smagunova A. N. Fundamentals of x-ray fluorescence analysis. — Moscow: Khimiya, 1982. — 207 p. [in Russian].
3. Lependina O. L. Abstrs. of Fifth All-Union Conference on Analytical Chemistry of Organic Compounds, 11 – 14 December 1984. — Moscow: Nauka, 1984. P. 15 [in Russian].
4. Blokhin M. A., Shveitser I. G. X-ray spectral guide. — Moscow: Nauka, 1982. — 373 p. [in Russian].