

Обмен опытом

Exchange of experience

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-20-24

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ АЛЬФА-VRA-30 ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И ЦИНКА В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ПОЛИМЕРАХ

© **Валерия Николаевна Таланова, Ольга Леонтьевна Лепендина, Динара Хасановна Китаева, Анастасия Георгиевна Буяновская, Сергей Леонидович Дзвонковский**

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

Статья поступила 15 февраля 2018 г.

В лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН для определения металлов в составе новых металлоорганических соединений (МОС) и полимеров традиционно применяется методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), основанная на способе прямого внешнего стандарта с использованием одного образца сравнения. Подготовка образцов-излучателей состоит в разбавлении веществ в 150 – 200 раз эмульсионным полистиролом (ПС), так как масса поступающих для анализа образцов ограничена 10 – 15 мг. При таком разбавлении определение проводят в области содержаний от 0,005 до 0,5 % металла, где градуировочный график линеен. Измерения проводят с использованием спектрометра VRA-30 (Carl Zeiss Jena, Германия), рентгеновская трубка с Rh-анодом (40 кВ, 20 мА). Исследована возможность автоматического проведения РФА МОС и полимеров, синтезируемых в ИНЭОС РАН, с применением программного обеспечения (ПО) АЛЬФА-VRA-30. Пакет прикладных программ разработан научно-внедренческим центром ООО «ФОРАТЕКС» (Екатеринбург) и предназначен для автоматизированного управления работой спектрометра без участия оператора. ПО предусматривает возможность вывода аналитических уравнений множественной регрессии на основании измерений интенсивностей аналитических линий от образцов сравнения, и рассчитывает содержания химических элементов в анализируемых образцах-излучателях. Определены преимущества ПО и проведено сравнение результатов РФА, полученных методом прямого внешнего стандарта и с применением ПО. На примере определения железа и цинка в МОС найдено, что при их содержаниях в исследуемых МОС в диапазоне 4 – 25 % расхождение между результатами, полученными двумя способами, не превышает 0,7 % абс., что доказывает применимость ПО для определения состава новых соединений. Программное обеспечение Альфа VRA-30 позволяет стандартизировать условия измерения и существенно облегчает работу аналитика при анализе больших партий образцов.

Ключевые слова: рентгеноспектральный флуоресцентный анализ; РФА; металлоорганические соединения; полимеры; элементный микроанализ; железо; цинк; программное обеспечение АЛЬФА-VRA-30.

EXPERIENCE IN USING ALPHA-VRA-30 SOFTWARE FOR DETERMINATION OF IRON AND ZINC CONTENT IN ORGANOMETALLIC COMPOUNDS AND POLYMERS

© **Valeriya N. Talanova, Olga L. Lependina, Dinara Kh. Kitaeva, Anastasiya G. Buyanovskaya, Sergey L. Dzvonkovski**

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow, Russia;
e-mail: margaret@ineos.ac.ru

Submitted February 15, 2018.

X-ray fluorescence analysis (XRF) based on a technique of direct external standard with the use of one reference sample is traditionally used in the laboratory of microanalysis (INEOS RAS) for determination of metals in composition of novel organometallic compounds and polymers. Preparation of the samples-emitters consists in 150 – 200-fold dilution of the substances with emulsion polystyrene (PS), since the amount of substance for analysis is limited to 10 – 15 mg. With this dilution XRF analysis are carried out in the concentration range of metal from 0.005 to 0.5 %, where the analytical calibration curve is linear. Measurements of analytical lines are carried out on a VRA-30 spectrometer (CARL ZEISS JENA (Germany)), X-ray tube with Rh-anode, 40 kV, 20 mA. A possibility of automatic conduction of X-ray fluorescence analysis of organometallic compounds and polymers synthesized in INEOS RAS on a VRA-30 spectrometer using software ALPHA-VRA-30 is studied. Software package developed at the research and innovation center JSC "FORATEKS" (Ekaterinburg) is intended for automated control of the spectrometer functioning without an operator. The software provides the possibility of deducing analytical equations of multiple regression on the basis of measurements of the intensities of analytical lines from the reference sample, and calculates the content of chemical elements in the analyzed samples-emitters. Advantages of the developed software are demonstrated and the results of XRF obtained using both the developed software and the method of direct external standard are compared. The small difference between the results obtained by those methods (0.7 % (abs)) in determination of iron and zinc in organometallic compounds when the content of iron and zinc range within of 4 – 25 % proves the applicability of the software to studying new compounds. Software ALPHA-VRA-30 provides standardization of measurement conditions and lightens the work of the analyst when analyzing large batches of substances.

Keywords: X-ray spectral fluorescence analysis; XRF; organometallic compounds; polymers; elemental microanalysis; iron; zinc; ALPHA-VRA-30 software.

Метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА) широко используется в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН для определения металлов в составе разнообразных новых металлоорганических соединений (МОС) и полимеров, синтезируемых в институте.

Традиционно используемая методика РФА основана на способе внешнего стандарта с разбавлением исследуемого вещества в 150 – 200 раз эмульсионным полистиролом (1 г) марки ПСЭ-1 [1 – 3], так как масса образцов синтезированных веществ, поступающих для анализа, составляет 10 – 15 мг. Содержание металлов в них может составлять от 10 до 50 %. При таком разбавлении диапазон определяемых содержаний элементов в образцах-излучателях составляет от 0,005 до 0,5 %, что соответствует линейному участку градуировочного графика. Данная зависимость была ранее определена [1] на основании результатов анализа эталонных смесей, что позволяет рассчитывать содержания определяемых элементов по одному образцу-стандарту.

В данной работе изучена возможность применения программного обеспечения (ПО) АЛЬФА-VRA-30 для автоматического проведения РФА с помощью рентгеновского спектрометра VRA-30. Пакет прикладных программ (версия 1,08) был разработан научно-внедренческим центром ООО «ФОРАТЕКС» (Екатеринбург) и предназначен для автоматического управления работой спектрометра, получения спектров исследуемых образцов, проведения серии измерений интенсивностей линий элементов без участия оператора с

последующим расчетом содержаний химических элементов методом множественной регрессии. ПО предусматривает возможность вывода аналитических уравнений на основании измерений интенсивностей аналитических линий от эталонных (стандартных) образцов, используемых при анализе металлоорганических соединений и полимеров.

Аппаратура и условия анализа. В работе использовали рентгеновский спектрометр VRA-30 (Carl Zeiss Jena, Германия) с рентгеновской трубкой с Rh-анодом (40 кВ, 20 мА), кристалл-анализатор LiF200, коллиматор 0,17°, сцинтилляционный детектор SD. Измерения проводили на воздухе, время счета составляло 10 с. В качестве аналитических использовали линии $\text{FeK}\alpha_{1,2}$, угол максимума пика 57,45°, и $\text{ZnK}\alpha_{1,2}$, угол максимума пика 41,74° (в дальнейшем аналитические линии будем обозначать символами $\text{FeK}\alpha$ и $\text{ZnK}\alpha$). Интенсивность фона измеряли, отступив от максимума на 1 градус в каждую сторону.

Подготовка образцов. Подготовка исследуемых образцов-излучателей и образцов-стандартов к анализу заключалась во взятии микронавесок 5 – 10 мг вещества (микровесы Mettler Toledo XP6, точность 0,001 мг) и 980 – 990 мг полистирола (ПС) (весы Mettler Toledo AB 265-S, точность 0,01 мг). Навески переносили в яшмовые ступки, добавляли 2 – 3 мл этилового спирта, тщательно перемешивали, высушивали на воздухе и прессовали под давлением 10 т. Диаметр

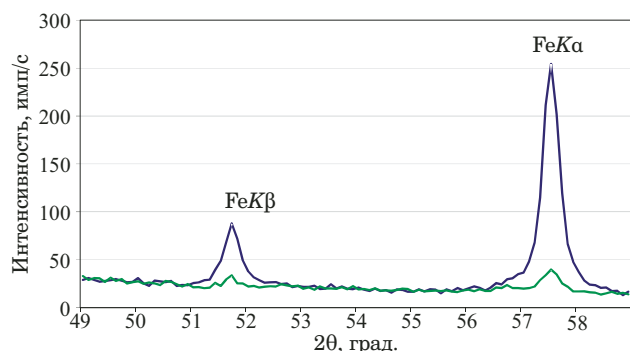


Рис. 1. Спектры в области линий FeKα и FeKβ образца-стандарта и связующего таблетки — полистирола, полученные с помощью программы АЛЬФА-VRA-30

таблеток образцов-излучателей — 20 мм. Коэффициент разбавления рассчитывали по формуле:

$$K_{\text{разб}} = \frac{m(\text{пс}) + m(\text{в})}{m(\text{в})}, \quad (1)$$

где $m(\text{пс})$ — масса полистирола, $m(\text{в})$ — масса вещества.

Использовали те же образцы сравнения (образцы-стандарты), что и в традиционной работе без применения ПО, которые были приготовлены ранее по такой же методике из химически чистых органических веществ известного состава [1]. На основании измеренных по программе АЛЬФА-VRA-30 интенсивностей аналитических линий образцов-стандартов были получены регрессионные уравнения связи для последующего вычисления содержания железа и цинка в образцах-излучателях. Исследуемое металлоорганическое соединение в процессе пробоподготовки может неравномерно распределяться в объеме получаемой таблетки образца-излучателя [4, 5], поэтому аналогичные измерения и расчеты проводили для второй стороны таблетки и результаты усредняли. В связи с тем, что в ПО не предусмотрена возможность введения в программу коэффициента разбавления, истинное содержание элемента в веществе рассчитывается путем умножения найденного содержания элемента в таблетке на соответствующий коэффициент разбавления ($K_{\text{разб}}$).

Обсуждение результатов. На рис. 1 представлены спектры в области линий FeKα и FeKβ образца-стандарта и связующего таблетки — полистирола, полученные с помощью программы АЛЬФА-VRA-30. Полистирол содержит 0,002 % примеси Fe, образец-стандарт содержит 0,138 % Fe в составе полиорганометаллосилоксана.

Для получения градуировочной характеристики использовали 7 образцов-стандартов с содержанием железа в диапазоне от 0,002 до 0,252 % (0,002; 0,108; 0,138; 0,170; 0,184; 0,200;

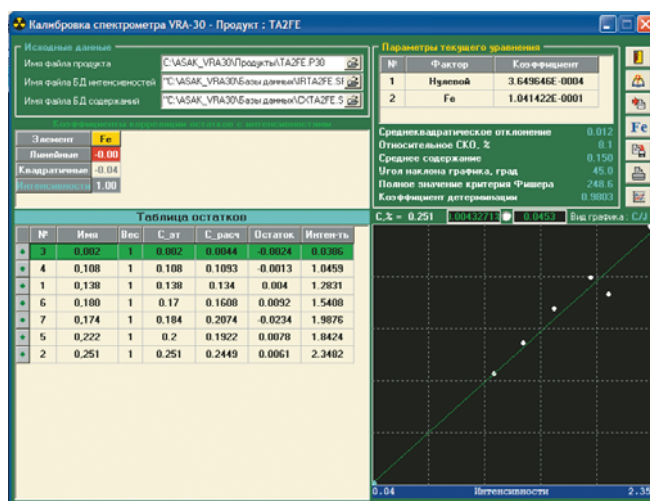


Рис. 2. Градуировочная характеристика для рентгенофлуоресцентного определения железа по линии FeKα, полученная с помощью программы АЛЬФА-VRA-30

0,252 %). Измеряли интенсивность линии FeKα в области угла максимума пика (57,45°), интенсивность фона измеряли, отступив один градус в каждую сторону.

На рис. 2 представлена градуировочная характеристика для рентгенофлуоресцентного определения железа, полученная с помощью ПО АЛЬФА-VRA-30. Видно, что она хорошо описывается регрессионным уравнением: несмотря на выпадение одной точки, коэффициент детерминации (0,98) близок к 1.

Серия образцов МОС, поступивших в лабораторию, была проанализирована с помощью ПО и без него. В табл. 1 представлены полученные содержания железа в образцах-излучателях $\bar{C}_{\text{табл}}$, усредненные по двум сторонам таблетки, а также содержания железа в исследуемых веществах, рассчитанные по формуле:

$$\bar{C}_{\text{МОС}} = \bar{C}_{\text{табл}} K_{\text{разб}}. \quad (2)$$

Как видно из таблицы, два способа дают близкие результаты. Расхождение наблюдается как в одну, так и в другую сторону.

На рис. 3 представлены спектры в области линий ZnKα и ZnKβ образца-стандарта и связующего таблетки — полистирола, полученные с помощью программы АЛЬФА-VRA-30. Образец-стандарт содержит цинковую соль олеиновой кислоты (0,060 % Zn в таблетке).

Для получения градуировочной характеристики использовали 6 образцов-стандартов с содержанием в таблетках цинка в диапазоне от 0,01 до 0,20 % (0,017; 0,070; 0,100; 0,109; 0,189; 0,190). Измеряли интенсивности линии ZnKα в области угла максимума пика (41,74°), интенсив-

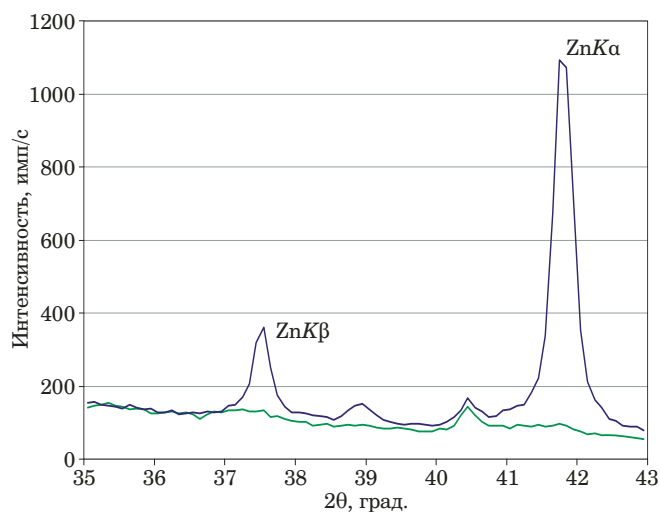


Рис. 3. Спектры в области линий $ZnK\alpha$ и $ZnK\beta$ образца-стандарта и связующего таблетки, полученные с помощью программы АЛЬФА-VRA-30

ность фона измеряли, отступив один градус в каждую сторону.

На рис. 4 представлена градуировочная характеристика для рентгенофлуоресцентного определения цинка, полученная с помощью АЛЬФА-VRA-30. Видно, что она хорошо описывается регрессионным уравнением, коэффициент детерминации равен 0,99.

Как и в случае определения железа, с помощью ПО и без него была проанализирована серия МОС, содержащих цинк. В табл. 2 приведены полученные содержания цинка в образцах-излучателях $\bar{C}_{\text{табл}}$, усредненные по двум сторонам таблетки, а также содержания цинка $\bar{C}_{\text{МОС}}$, рассчитанные по формуле 2. Как видно из таблицы, два способа также дают близкие результаты.

Как видно из табл. 1, 2, абсолютное расхождение между результатами определения железа

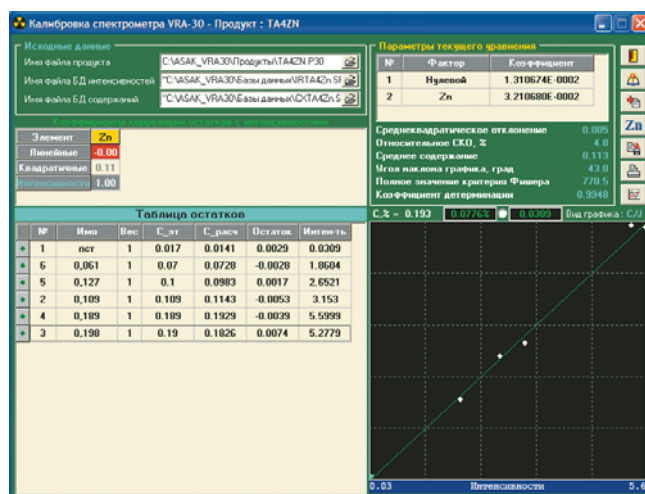


Рис. 4. Градуировочная характеристика для рентгенофлуоресцентного определения цинка по линии $ZnK\alpha$, полученная с помощью программы АЛЬФА-VRA-30

и цинка в образцах МОС двумя способами не превышает 0,8 %, относительное расхождение колеблется от 0 до 7 %. Получение близких результатов при определении металлов в МОС двумя способами свидетельствует о возможности использования ПО для исследования состава образцов.

ПО АЛЬФА-VRA-30 использовали в ходе рентгенофлуоресцентного анализа полученных железосодержащих металлоорганических соединений для подтверждения их чистоты. Образцы МОС также проанализировали с помощью СНН-анализатора «Карло Эрба» модели 1106 (табл. 3). Вывод о чистоте образцов делают по совокупности результатов определения железа (методом РФА с применением ПО АЛЬФА-VRA-30) и элементного СНН-анализа.

Таблица 1. Результаты определения железа в образцах МОС с использованием программы и без нее (интенсивности сигналов $N(FeK\alpha)$ — 5 – 25 тыс. импульсов, фона — 1 – 2 тыс. импульсов; время счета — 10 с)

Образец	Навеска, мг	$K_{\text{разб}}$	Программа АЛЬФА-VRA-30		Без программы		Расхождение результатов определения Fe двумя способами, %	
			$\bar{C}_{\text{табл}}, \%$	$\bar{C}_{\text{МОС}}, \%$	$\bar{C}_{\text{табл}}, \%$	$\bar{C}_{\text{МОС}}, \%$	абсолютное, $\Delta_{\text{абс}}$	относительное, $\Delta_{\text{отн}}$
L-45	5,701	172,5	0,101	17,4	0,103	17,8	–0,4	–2,3
	5,507	178,8	0,097	17,3	0,096	17,2	–0,1	–0,6
Ю-4	11,502	85,8	0,085	7,3	0,085	7,3	0,0	0
	10,295	95,9	0,077	7,4	0,073	7,0	+0,4	+5,6
Р-11	6,653	149,9	0,149	22,3	0,147	22,0	+0,3	+1,4
	12,130	81,7	0,256	20,9	0,265	21,7	–0,8	–3,8
К-40	4,906	200,4	0,076	15,2	0,075	15,0	+0,2	+1,3
	4,990	196,6	0,083	16,3	0,083	16,3	0,0	0
К-40a	5,654	173,9	0,055	9,6	0,054	9,4	+0,2	+2,1
	4,862	202,2	0,047	9,5	0,044	8,9	+0,6	+6,5

Таблица 2. Результаты определения цинка в образцах МОС с помощью ПО и без него (интенсивности сигналов $N(\text{ZnK}\alpha)$ — 20 – 50 тыс. импульсов, фона — 6 – 7 тыс. импульсов; время счета — 10 с

Образец	Навеска, мг	$K_{\text{разб}}$	Программа АЛЬФА-VRA-30		Без программы		$\Delta_{\text{абс}}, \%$	$\Delta_{\text{отн}}, \%$
			$\bar{C}_{\text{табл}}, \%$	$\bar{C}_{\text{МОС}}, \%$	$\bar{C}_{\text{табл}}, \%$	$\bar{C}_{\text{МОС}}, \%$		
ЮД-280	4,938	195,1	0,125	24,4	0,125	24,4	0	0
	5,051	199,9	0,123	24,6	0,120	24,0	+0,6	+2,5
ЮД-287	5,444	180,6	0,134	24,2	0,132	23,8	+0,4	+1,7
	6,888	143,0	0,165	23,6	0,169	24,2	–0,6	–2,5
SK-56-1	5,714	173,0	0,023	4,0	0,022	3,8	+0,2	+5,1
	5,231	188,6	0,020	3,8	0,020	3,8	0	0
SK-62-13	4,935	199,9	0,045	9,0	0,042	8,4	+0,6	+7,0
	5,190	190,2	0,044	8,4	0,044	8,4	0	0

Таблица 3. Результаты анализа образцов МОС методом РФА и с использованием CHN-анализатора

Шифр образца и брутто-формула	Содержание, %							
	C		H		N		Fe	
	Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено
XRU 244 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FeN}_2$	68,38	67,97	5,10	5,67	8,86	8,51	17,66	17,5
		67,01		5,41		8,49		18,0
XRU 245 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FeN}_2$	68,38	68,34	5,00	5,31	8,86	8,58	17,66	17,0
		68,39		5,27		8,61		17,0
K 35.2 $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{S}_2\text{NFe}$	56,51	56,43	6,37	6,39	3,88	3,96	15,51	15,5
		56,51		6,36		3,94		15,7

Из данных табл. 3 видно, что исследованные образцы являются химически чистыми индивидуальными соединениями.

Таким образом, с помощью ПО методом РФА определено содержание железа и цинка в диапазоне от 0,02 до 0,3 % в образцах-излучателях, приготовленных разбавлением 5 – 10 мг анализируемого вещества в ~1 г полистирола. Проведено сравнение результатов, полученных с применением ПО и без него. Установлено, что оба способа дают близкие результаты. При содержании железа и цинка в исследуемых МОС в диапазоне 4 – 25 % расхождение результатов не превышает 0,7 % абс., что говорит о возможности использования ПО АЛЬФА-VRA-30 при исследовании состава веществ.

На примере определения железа и цинка в МОС показана возможность проведения анализа в автоматическом режиме с применением ПО, что существенно облегчает работу аналитика при поступлении на анализ больших партий образцов.

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. Бахтияров А. В., Савельев С. К. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. — СПб.: Изд-во С.-Петербурга. ун-та, 2014. — 132 с.
4. Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Буяновская А. Г. и др. Причины погрешностей неdestructивного способа рентгенофлуоресцентного анализа малых проб с разбавлением твердым разбавителем при определении марганца в цимантренах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 10. С. 65 – 69.
5. Кузьмина Т. Г., Тронева М. А., Кононкова Н. Н., Ромашова Т. В. О погрешности пробоподготовки при прессовании излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа / Журн. анал. химии. 2017. Т. 72. № 3. С. 218 – 225.

REFERENCES

1. Gel'man N. I. (Ed.). Methods of quantitative elemental microanalysis. — 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. Bakhtiyarov A. V., Savel'ev S. K. X-ray fluorescence analysis of mineral raw materials. — St. Petersburg: Izd. S.-Peterburg. Univ, 2014. — 132 p. [in Russian].
4. Talanova V. N., Lependina O. L., Buyanovskaya A. G., et al. Sources of errors in nondestructive X-ray fluorescence analysis of small samples diluted with a solid diluent: XRF determination of Mn in cymantrenes / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 10. P. 65 – 69 [in Russian].
5. Kuzmina T. G., Troneva M. A., Kononkova N. N., Romashova T. V. Error of sample preparation in pressing emitters for X-ray fluorescence analysis / J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. N 3. P. 272 – 278.