

УДК 543.426

В. Лісняк, д-р хім. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

## ЕЛЕКТРОННО-ЗОНДОВИЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ МІКРОАНАЛІЗ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ АНАЛІТИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФОРУ

*Електронно-зондовий рентгеноспектральний мікроаналіз (РСМА) використано для визначення фосфору у феросплавах та лігатурах. Показано, що цей експрес-метод аналітичного визначення вмісту фосфору має ряд переваг порівняно з добре відомим спектрофотометричним методом. Коректність отриманих результатів електронно-зондового мікроаналізу визначали методом "присутнє-знайдено". Задовільна відповідність між результатами РСМА та даними, одержаними за стандартною спектрофотометричною методикою, підтверджує їх достовірність. РСМА характеризується достатньою точністю, що досягається шляхом підбору речовини-стандарту, який забезпечує врахування матричного ефекту, і відтворюваністю результатів вимірів. РСМА доцільно використовувати для визначення мікрокількостей фосфору у промислових високолегованих сплавах з метою контролю якості їх виробництва.*

*Ключові слова: електронно-зондовий рентгеноспектральний мікроаналіз, експрес-аналіз, визначення фосфору.*

**Вступ.** Кількісний електронно-зондовий рентгеноспектральний мікроаналіз (РСМА) належить до ряду порівняльних аналітичних методів, що дозволяє отримати вичерпну інформацію стосовно хімічного складу обраної мкм-розмірної ділянки досліджуваного зразка. Для проведення напівкількісного аналізу методом РСМА користуються енерго-дисперсійними (EDS/EDX/EDAX) спектрометрами, при кількісному аналізі – хвиле-дисперсійними (WDS) спектрометрами або їх комбінацією WDS/EDX [1,2], причому, в якості джерела прискорених електронів для функціонування вказаних типів спектрометрів використовують растрові та трансмісійні електронні мікроскопи.

Визначення елементного складу та встановлення кількісного вмісту аналіту, в рамках методу РСМА, ґрунтуються на вимірах інтенсивності характеристичних рентгенівських спектральних ліній елементів Періодичної системи (від В до Cf), які генеруються під час мікрозондування при взаємодії пасама прискорених електронів із речовиною зразка або стандарту. Хімічний склад розраховується за співвідношенням між значеннями інтенсивності спектральних ліній, які визначено в такий спосіб. РСМА є придатним для експрес аналізу та встановлення концентрації практично будь-яких хімічних елементів, при цьому, в залежності від типу використаного спектрометра, можуть бути визначені концентрації елементів в інтервалі 0,001–0,1% мас. [2,3]. Результати РСМА є коректними, якщо зондування виконується при однакових умовах (при сталих токах зонду та напрузі прискорення), а зразок та стандарти майже не відрізняються за морфологією поверхні. Слід відзначити, що відмінність складу зразка та стандарту спричиняє виродження інтенсивності спектральних ліній за концентрацією [1-3], що в свою чергу обумовлює необхідність введення корективів для врахування так званого "матричного ефекту" [2,4].

Практичне використання методу РСМА може бути перспективним, порівняно із відомими методами неруйнівного контролю, завдяки його можливостям для визначення малих кількостей фосфору [4,5], що проводиться з метою контролю складу продуктів металургійного виробництва, зокрема феросплавів.

**Об'єкт та мета дослідження.** Метою даної роботи є розробка ефективної експрес-методики для визначення концентрації фосфору в складі широкоживаних феросплавів та лігатур із застосуванням методу РСМА та пошук речовини-стандарту, що забезпечує врахування матричного ефекту. Для проведення дослідження щодо можливості застосування РСМА використано комерційні зразки виробництва Запорізького заводу феросплавів, а саме феромарганець (марки FeMn78P10, FeMn78Б, FeMn88) та феросиліцій (марки FC65 та FC45). Всі реактиви, кислоти та розчинники, що вико-

ристовували для проведення кількісного спектрофотометричного аналізу сплавів на вміст фосфору у відповідності до ГОСТ [6,7], були промислового виробництва кваліфікації "ч.д.а." та "х.ч.". Вміст фосфору визначаючи шляхом відновлення фосфор-молібденової гетерополікислоти іонами  $Fe^{2+}$  в присутності солянокислого гідроксиламіну, використовувачи спектрометричний контроль оптичної густини розчину при  $\lambda = 720$  нм (феросиліцій) та  $\lambda = 830$  нм (феромарганець), що виконувався на UV-Vis спектрофотометрі Varian Cary 50.

Дослідження методом РСМА проводили за стандартною методологією [8-10], використовуючи растровий електронний мікроскоп Carl Zeiss EVO 40HV, на базі якого змонтовано мікроаналізатор Oxford Inca wave 500. Визначення вмісту фосфору проводили в інтервалі 1,965-2,070 кеВ, в якому реєструється характеристична спектральна смуга фосфору –  $P K_{\alpha}$  [10,11], час накопичення сигналу становив 6 хв. Коректність результатів, які отримано методом РСМА, встановлювали шляхом порівняння даних РСМА з даними спектрофотометричного визначення та паспортними даними щодо вмісту фосфору в стандартних зразках сплавів.

Синтез сполук, що використовувались в якості стандартів, а також одержання керамічних, склоподібних та монокристалічних матеріалів, проводили за відомими методиками [12], використовуючи оксиди перехідних металів, фосфати амонію, карбонати лужних металів.

**Результати та їх обговорення.** Серед ряду різноманітних за своїм хімічним складом сполук та матеріалів був проведений пошук оптимальної фосфоровмісної матриці – стандарту. Встановлено, що воденьвмісні, гідратовані фосфати та фосфати лужних металів з систем  $NH_3-H_2O-P_2O_5$ ,  $M_2O-P_2O_5$  ( $M^I = Li-K$ ), як у кристалічному, так і в склоподібному стані, використовувати в якості стандартів недоцільно, оскільки для них властиві: 1) нестехіометрія складу та незбалансованість співвідношення між фосфором та іншими компонентами у об'ємі; 2) поверхня таких матриць під дією електронного пасама зазнає руйнування впродовж експерименту. Визначено, що ще менш придатними для створення матриць є прості ( $MP_2O_7$ , де  $M = Mo, W, Re, Nb$ ) та подвійні ( $M'MP_2O_7$ , де  $M^I = Li-K$ ;  $M = Mo, Fe, Cr, Al$ ) дифосфати перехідних металів, що містять метали у відновленому стані, а також склоподібні матеріали, що містять елементи, які здатні легко приймати участь у red-ox перетвореннях, спричиняючи суттєві зміни складу поверхневого шару матриці під час накопичення сигналу при проведенні РСМА. В якості стандартів непридатні легкі крони, а також крихіті кристалічні та склоподібні матеріали, оскільки, з метою мінімізації впливу поверхневої неоднорідності на результат мікроаналізу, зазвичай, такі матеріали піддають ретельній механічній обробці.

Серед досліджених фосфатних матеріалів необхідні характеристики мають кристалічні ортофосфати лантаноїдів складу  $\text{LnPO}_4$ , що є типовими кінцевими представниками мінералогічного ряду монациту. Такі ортофосфати, зокрема ортофосфат церію, характеризуються високою температурою плавлення, термостабільністю в широкому діапазоні температур та стійкістю щодо дії опромінення. Тому в якості стандарту при проведен-

ні РСМА використано пластини, що вирізано з орієнтованого монокристалу синтетичного монациту  $\text{CePO}_4$ . Для порівняння з  $\text{CePO}_4$ , в якості матриці-стандарту додатково було використано стрічки склоподібного сплаву Fe-Ni-0,33% мас. Р. Результати визначення вмісту фосфору у сплавах, що проведено методом РСМА та стандартним спектрофотометричним методом представлено у табл. 1.

Таблиця 1

Вміст фосфору в індустріальних сплавах

Сплав	Вміст P, % мас.			
	РСМА		Спектро-фотометрія	За паспортом
	$\text{CePO}_4$	FeNiP		
FeMn 78 P10 стандарт	0,142	0,123	0,143	0,08-0,15
FeMn 78 P10	0,140	0,120	0,138	-
FeMn 78 Б стандарт	0,630	0,622	0,628	0,6-0,7
FeMn 78 Б	0,696	0,664	0,710	-
FeMn 88 стандарт	0,421	0,386	0,424	0,3-0,45
FeMn 88	0,352	0,312	0,354	-
ФС65 стандарт	0,049	0,032	0,050	0,04-0,05
ФС65	0,042	0,028	0,044	-
ФС45 стандарт	0,050	0,034	0,051	0,05
ФС45	0,044	0,026	0,043	-

Як видно з наведених у табл. 1 даних, результати РСМА, що реєструються в режимі WDS, задовільно узгоджуються із даними спектрофотометричного визначення фосфору. Порівняння вмісту фосфору за паспортними даними із вмістом фосфору, що знайдено методом РСМА, свідчить про коректність результатів мікроаналізу. Разом з тим, використання в якості матриці-стандарту сплаву Fe-Ni-0,33% мас. Р призводить до занижених результатів щодо вмісту фосфору у феросплавах.

З літератури відомо [10, 13, 14], що доцільність використання РСМА для аналізу малих кількостей фосфору визначається з рівняння Зібольда [10, 14], згідно якому при експериментальних апаратних параметрах, використаних при дослідженні феросплавів, було розраховано нижню граничну межу визначення фосфору, що становить 0,005% мас. фосфору.

**Висновки.** Встановлено, що стандарти, які використовуються для кількісного визначення фосфору методом РСМА, повинні бути гомогенними щодо розподілу фосфору в їх об'ємі, мати чітко визначену стехіометрію та високу стабільність щодо впливу високоенергетичного електронного пасама. Такі стандарти можуть знаходитись як в склоподібному, так і в кристалічному стані, однак, вони повинні характеризуватись достатніми твердістю та тріщиностійкістю. Останні визначають умови полірування стандарту, що є необхідною технологічною операцією, яку слід проводити з метою мінімізації впливу рельєфу поверхні на результати мікроаналізу. Зазначеним умовам серед досліджених фосфоровмісних матеріалів найкраще відповідає монацит  $\text{CePO}_4$ , що є типовим стехіометричним кінцевим представником мінералогічного ряду та належить до широкої родини тугоплавких термостабільних комплексних оксидів перехідних металів. Згідно одержаних експериментальних даних встановлено, що РСМА (в режимі WDS) доцільно використовувати, наряду із спектрофотометричним методом, для визначення вмісту фосфору у феросплавах та лігатурах. Показано, що цей експрес-метод, при наявності відповідного стандарту, дозволяє визначення мікрокількостей фосфору в металах та сплавах і має суттєву перевагу перед спектрофотометричним методом, завдяки швидкому і неруйнівному визначенню складу сплавів. Задовільна відповідність результатів РСМА результатам аналізу за стандартною

спектрофотометричною методикою підтверджує їх достовірність. Визначення фосфору методом РСМА характеризується достатньою точністю і відтворюваністю результатів вимірів, а отримані дані свідчать, що РСМА дозволяє визначати до 0,005% мас. фосфору у складі промислових феросплавів.

Таким чином, можна стверджувати, що РСМА є методом, доцільним щодо використання для контролю якості виробництва феросплавів.

#### Список використаних джерел

- Karmanov N.S., Account of the background in wavelength dispersive X-Ray electron probe microanalysis based on the simulation of Bremsstrahlung X-radiation / Karmanov N.S., Kanakin S.V., Karmanova N.G. // J. Anal. Chem. – 2009. – V. 64. – № 4. – P. 372–378.
- Козлов В.В. Системы рентгеноспектрального микроанализа Inca Energy и Inca Wave / В.В. Козлов // Перспективные технологии, оборудование и системы для материаловедения и наноматериалов: Материалы конференции и семинара / под ред. проф. Л.В.Кожитова. – М.: Интерконтакт Наука; Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2008. – С. 106–122.
- Количественный электронно-зондовый микроанализ: пер. с англ. А.И. Козленкова / под ред. Скотта В., Лава Г. – М.: Мир, 1986. – 352 с.
- Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition / Goldstein J., Newbery D.E., Joy D.C. et al. – New York: Springer, 2003. – 689 p.
- Черепин В.Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов / В.Т. Черепин, М.А. Васильев. – К: Наукова думка, 1982. – 400 с.
- ГОСТ 13230.4-93. Ферросилиций. Метод определения фосфора.
- ГОСТ 21876.5-76. Ферромарганец. Методы определения фосфора.
- Матвеев Д.В. Методика измерений структуры поверхности и элементного состава образцов методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа / Д.В. Матвеев, А.А. Мазилкин. – Черноголовка: Изд. ИФТТ РАН, 2009. – 18 с.
- Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии: пер. с англ. И.М. Романенко / С.Дж.Б. Рид. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.
- Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy / Lyman C.E., Newbery D.E., Goldstein, et al. – New York: Plenum Press, 1990. – 407 p.
- Measurement of chemical state change of phosphorus during mev-proton irradiation by a high-resolution wavelength-dispersive pixel system / Tada T., Wonglee S., Fukuda H. et al. // Int. J. of PIXE. – 2009. – V. 19. – № 1/2. – С. 9–15.
- Лісняк В.В. Формування і фізико-хімічні властивості складних d-металвмісних гетерогенних систем та їх каталітична активність у реакціях окиснення  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  та  $\text{CH}_4$  [Текст] : дис. ... д-ра хім. наук / Лісняк В.В. – К, 2014. – 329 с.
- Pennycook S.J. Scanning Transmission Electron Microscopy, Imaging and Analysis. / S.J. Pennycook, P.D. Nellist. – New York: Springer, 2011. – 762 p.
- Beaman D.R. Electron Beam Microanalysis. / D.R. Beaman, J.A. Isasi. – Philadelphia: ASTM Press, 1972. – 79 p.

Надійшла до редколегії 30.06.14

В. Лесняк, д-р хім. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

## ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

*Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) использован для определения фосфора в ферросплавах и легатурах. Показано, что этот экспресс-метод аналитического определения содержания фосфора имеет ряд преимуществ по сравнению с хорошо известным спектрофотометрическим методом. Корректность полученных результатов электронно-зондового микроанализа определяли методом "еведено-найдено". Удовлетворительное соответствие между результатами РСМА и данными, полученными по стандартной спектрофотометрической методике, подтверждает их достоверность. РСМА характеризуется достаточной точностью, что достигается путем подбора вещества-стандарта, которое обеспечивает учет матричного эффекта, и воспроизводимостью результатов измерений. РСМА целесообразно использовать для определения микроколичеств фосфора в промышленных высоколегированных сплавах с целью контроля качества их производства.*

*Ключевые слова:* электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ, экспресс-анализ, определение фосфора.

V. Lisnyak, Dr,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

## ELECTRON PROBE MICROANALYSIS AND ITS APPLICATION FOR ANALYTICAL DETERMINATION OF PHOSPHORUS

*Electron probe X-ray microanalysis (EPMA) has been used to determine the content of phosphorus in the ferroalloys and the iron master alloys. This analytical method is useful for the express determination of phosphorus and has several advantages if compared with the well-known colorimetric method, which is achieved by adjusting the standard substance, the latter is used to keep the matrix effect. It has been determined that standards for the quantitative determination of phosphorus by EPMA should be homogeneous on the distribution of phosphorus in their volume, should have a clearly defined stoichiometry and should be characterized by high stability on the impact of high-energy electrons. These standards could be vitreous or crystalline; however, they should possess sufficient hardness and fracture toughness. The last determine the conditions of standards polishing, which is a technological operation that should be performed in order to minimize the influence of the surface topography on the results of microanalysis. These conditions, among the investigated materials, is the best suited to the plates of single crystal synthetic monazite CePO<sub>4</sub>, which is a typical representative of the final stoichiometric number of mineralogical row and belongs to a broad family of refractory thermostable complex transition metal oxides. It is shown that the express WDS-EPMA method in the presence of an appropriate standard allows analytical determination of phosphorus in ferroalloys and ligatures and has significant advantage over spectrophotometric methods due to the rapid and nondestructive testing of alloys composition. Satisfactory agreement between the results of analysis that is conducted by using the WDS-EPMA method and standard spectrophotometric method confirms these data validity. The WDS-EPMA method has sufficient accuracy and shows reproducibility of the measurements. By using the WDS-EPMA method, 0.04-0.15 wt. % of phosphorus can be determined in the industrial ferroalloys. The data obtained allowed to apply this analytical technique for express analysis of trace phosphorus in industrial ferroalloys and the iron master alloys in order to control their production grade.*

*Key words:* electron probe X-ray microanalysis, express analysis, determination of phosphorus.

УДК 543.068.8:547.466

С. Бучик, студ.  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,  
О. Іщенко, д-р хім. наук  
Інститут органічної хімії НАН України, Київ,  
О. Тананайко, канд. хім. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ НА ПОВЕРХНІ ГІБРИДНИХ ПЛІВОК

*Показана можливість модифікації поверхні гібридних плівок на основі SiO<sub>2</sub>, та катіонообмінних поліелектролітів поліметиновими барвниками класу NH-ціанінів. Встановлені оптимальні умови іммобілізації барвників та на прикладі хлору продемонстрована перспективність застосування гібридних плівок, модифікованих ціаніновими барвниками, для сорбційно-люмінесцентного визначення окисників.*

*Ключові слова:* золь-гель синтез, гібридні плівки, діоксид силіцію, поліметинові барвники

**Вступ.** Актуальним питанням аналітичної хімії є розробка чутливих елементів оптичних сенсорів для експресного визначення забрудників в об'єктах довкілля. Золь-гель технологія знаходить широке застосування в одержанні матриць для чутливих елементів таких сенсорів [1, 2]. Плівкові покриття на основі діоксиду силіцію, отримані за золь-гель технологією, є одними із перспективних та зручних у роботі матеріалів, завдяки своїй стійкості, прозорості у видимому діапазоні світла, міцному закріпленню реагентів на поверхні та можливістю впливати на сорбційні властивості матеріалів шляхом варіювання умов синтезу [3]. На отриманих таким шляхом поверхнях можна іммобілізувати аналітичні органічні реагенти. Введення в золь оксиду силіцію органічних модифікаторів, а саме поліелектролітів (ПЕ), дає можливість одержати стійкі гібридні плівки, що поєднують переваги жорсткої матриці та іонообмінні властивості органічних полімерних матеріалів і здатні концентрувати протилежно заряджені молекули [4]. Раніше нами було показано, що введення у золь оксиду силіцію полімерних сульфокислот, а саме, полівініл сульфокислоти (ПВСК) та полістирол сульфокислоти (ПССК), дає можливість отримати гібридні

дні плівки (SiO<sub>2</sub>-ПЕ) з катіонообмінними властивостями і закріпити на їх поверхні катіонні ціанінові барвники. На основі таких модифікованих гібридних плівок було розроблено чутливий елемент оптичного сенсору для визначення формальдегіду [5, 6].

Важливими характеристиками хімічних сенсорів є швидкість появи і відтворюваність аналітичного відгуку, їх чутливість і селективність до аналіту. Суттєву роль в забезпеченні цих вимог відіграє структурованість та поруватість поверхні чутливого елементу. Таким вимогам відповідають гібридні покриття на основі SiO<sub>2</sub>. Введення структуруючих темплатів, молекул поверхнево активних речовин (ПАР), в золь оксиду силіцію в процесі синтезу таких покриттів дозволяє варіювати топографію поверхні [7]. Це відбувається за рахунок утворення мезопоруватої однорідної структури після вимивання молекул ПАР з поверхні утворених плівок. Розмір пор можна корегувати шляхом зміни типу і природи ПАР [6, 11, 12]. Нами раніше було досліджено вплив nПАР Tween 20 (розгалуженої будови) і триблок сополімеру Pluronic F 127 (лінійної будови) та їх сумішей на сорбцію ціанінових барвників гібридними плівками на основі SiO<sub>2</sub> [4, 5]. Найефективніше