

УДК 543.51; 669.1

А.В. Алексеев¹, Г.В. Орлов¹, П.С. Петров¹, А.В. Славин¹

АНАЛИЗ ПРИПОЕВ НА ОЛОВЯННОЙ И СВИНЦОВОЙ ОСНОВАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-124-131

Проведено определение элементов Cu, Ni, Sb, Bi, Pb, Zn и Fe в припое марки ВПр35 на оловянной основе, а также элементов Sn, Ni, Sb, Bi и In в припое марки ВПр40 на свинцовой основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Выполнена коррекция градуировочных зависимостей с учетом наложений сигналов от мешающих элементов на аналитический сигнал и изменений интенсивности, вызываемых межэлементными влияниями в матрице. Проведен анализ способом фундаментальных параметров без использования стандартных образцов. Правильность полученных результатов подтверждена их сравнительным анализом методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, никелевые сплавы, припой, анализ олова, анализ свинца.

A. V. Alekseev¹, G. V. Orlov¹, P. S. Petrov¹, A. V. Slavin¹

ANALYSIS OF SOLDERS ON TIN AND LEAD BASES BY X-RAY FLOORESCENT SPECTROSCOPY

The determination of the elements Cu, Ni, Sb, Bi, Pb, Zn and Fe in the tin-based solder VPr35, as well as the elements Sn, Ni, Sb, Bi and In in the lead-based VPr40 solder by the method of x-ray fluorescence spectroscopy has been carried out. The calibration dependences are corrected taking into account the superposition of signals from interfering elements on the analytical signal and changes in intensity caused by inter-element influences in the matrix. The analysis was carried out by the method of fundamental parameters without using standard samples. The correctness of the results obtained was confirmed by their comparative analysis by atomic emission spectroscopy and high-resolution mass spectrometry with a glow discharge.

Keywords: x-ray fluorescence spectroscopy, x-ray fluorescence analysis, nickel alloys, solders, tin analysis, lead analysis.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Авиастроение является одной из наиболее динамично развивающихся и наукоемких отраслей промышленности, использующих такие современные материалы, как жаропрочные никелевые сплавы. К данным сплавам предъявляются повышенные требования в части наличия уникальных свойств, например жаропрочности, позволяющей работать при температурах рабочего тела газотурбинного двигателя 1640–1940 К. Количество новых марок жаропрочных никелевых сплавов со все более улучшенными характеристиками постоянно увеличивается [1–4]. Немаловажной задачей также является производство припоев на различных основах, которые применяются для пайки материалов авиационного назначения [5].

Контроль качества выпускаемых припоев во многом обеспечивается их строгим химическим составом, в связи с чем необходимо проводить анализ данных материалов с определением всех необходимых элементов. При этом следует не только обеспечить контроль химического состава готовой продукции, но и производить его анализ непосредственно в процессе выплавки материала (экспресс-анализ). Для этого желательно использовать один метод, позволяющий определять все искомые элементы [6]. В данной работе проведен анализ припоев марок ВПр35 (на оловянной основе) и ВПр40 (на свинцовой основе).

Медь в олове возможно определить фотометрическим методом в диапазоне ее содержания от 0,002 до 0,12 % (по массе). Методика основана на растворении пробы в смеси соляной и азотной кислот, связывании олова в комплексное соединение с винной кислотой и фотометрическом определении извлеченного в слой хлороформа комплекса меди с диэтилдитиокарбаматом свинца на спектрофотометре при длине волны 436 нм [7]. При этом верхний предел определяемых содержаний меди меньше нижнего предела (0,4 % (по массе)), установленного для данной марки припоя. Фотометрическим методом также можно определять висмут в свинце в концентрациях от 0,001 до 0,2 % (по массе). Навеску пробы растворяют в смеси азотной, винной и лимонной кислот, добавляют избыток аммиака и проводят реакцию с диэтилдитиокарбаматом натрия. Далее висмут в виде полученной соли экстрагируют четыреххлористым углеродом, а затем экстракт выпаривают. Образовавшийся осадок растворяют в азотной кислоте, при добавлении тиомочевины получают комплексное соединение, которое фотометрируют при длине волны 470 нм [8]. К основным недостаткам предложенных методик можно отнести большую трудоемкость и сложность, а также обязательное наличие различных химических реактивов, в том числе и токсичных (например, цианистого калия для определения висмута в свинце).

С помощью инверсионной вольтамперометрии возможно определить сурьму в олове. Для этого пробу растворяют в соляной кислоте в присутствии хлорида кобальта как катализатора и при использовании пленочного ртутного электрода снимают полярограмму, при этом за аналитический сигнал принимают высоту пика (сила тока измеряется в мА) [9]. Методика характеризуется весьма узким диапазоном определяемых содержаний (в концентрациях от 0,00002 до 0,00005 % (по массе)), что не удовлетворяет требованиям на анализ припоя марки ВПр35.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) позволяет определять широкий перечень элементов (Ag, Cu, Zn, Bi, As, Sn, Sb, Fe, Mg и Ca) в свинце. При растворении пробы в азотной кислоте свинец выпадает в осадок в виде нитрата, далее раствор упаривают и проводят измерение атомной абсорбции по аналитическим линиям определяемых элементов при введении данного раствора в пламя ацетилен-воздух и смесь закиси азота и ацетилена [10]. С помощью данного метода возможно также определять железо в олове в концентрациях от 0,00002 до 0,0001 % (по массе), растворяя пробу в смеси азотной и фтористоводородной кислот [11]. Использование ААС заметно ускоряет проведение анализа по сравнению со спектрофотометрией, однако данный метод является одноэлементным и требует наличия для каждого элемента своей лампы с заданной длиной волны эмиссии (например, для сурьмы нужна лампа на 217,6 нм).

К методам, позволяющим одновременно определять несколько элементов, относится метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Так, в работе [12] описано проведение анализа для олова с установлением содержаний 11 элементов (Pb, Al, Bi, Fe, In, Cd, Cu, As, Ni, Sb и Zn). Пробу олова растворяют в смеси азотной и соляной кислот при нагревании, а затем полученный раствор вводят в плазму, регистрируя спектральные линии для каждого элемента, по интенсивностям которых рассчитывают концентрации искомых элементов в образце. К недостаткам данного метода можно отнести необходимость проведения длительной и

трудоемкой пробоподготовки, а также наличие большого количества спектральных интерференций (наложений). Для многоэлементного анализа свинца подходит метод дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии, позволяющий проводить определение содержаний 9 элементов (As, Sb, Sn, Zn, Na, Ca, Mg, Cr и Fe). Метод основан на возбуждении и фотографической регистрации эмиссионных спектров проб и стандартных образцов с последующим определением содержания элементов по градуировочному графику [13]. Главным недостатком данного метода является необходимость длительного и сложного процесса изготовления пробы в виде электродов.

Основным методом многоэлементного анализа, не требующего длительной и трудоемкой пробоподготовки, является рентгенофлуоресцентная спектроскопия, которая позволяет одновременно определять большое число элементов и отличается широкими диапазонами определяемых содержаний. Благодаря небольшому количеству спектральных линий элементов в рентгеновской области для данного метода наблюдается меньшее количество возможных наложений по сравнению с ИСП-АЭС, однако основной проблемой остается матричный эффект – сильное межэлементное влияние на интенсивность излучения искомым элементов, вызванное поглощением данного излучения мешающими элементами и основой, а также другими причинами [14]. Решить эти проблемы можно путем использования стандартных образцов (СО) состава анализируемого материала с последующей коррекцией полученных градуировочных зависимостей, а при отсутствии СО применяют способ фундаментальных параметров [15], методика которого интегрирована в программное обеспечение всех современных рентгенофлуоресцентных спектрометров.

Цель данной работы – исследование возможности определения элементов Cu, Ni, Sb, Bi, Pb, Zn и Fe в припое марки ВПр35 на оловянной основе и элементов Sn, Ni, Sb, Bi и In в припое марки ВПр40 на свинцовой основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии путем получения градуировочных зависимостей с их последующей коррекцией, а также с использованием способа фундаментальных параметров.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.1. «Монокристаллические жаропрочные суперсплавы, включая эвтектические и естественные композиты» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Аппаратура

В работе использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр S8 TIGER. Для достижения максимальных аналитических сигналов определяемых элементов выполняли автоматическую настройку параметров работы прибора в соответствии со стандартной процедурой подготовки прибора, заданной производителем:

Параметры	Значения параметров
Напряжение высоковольтного генератора, кВ	Легкие элементы (<26 (Fe)): 30; тяжелые элементы (>26 (Fe)): 60
Ток высоковольтного генератора, мА	Легкие элементы (<26 (Fe)): 80; тяжелые элементы (>26 (Fe)): 40
Мощность высоковольтного генератора, кВт	4,0
Материал анода рентгеновской трубки	Родий (Rh)
Кристаллы-анализаторы	LiF 200, LiF 220, XS-Ge-C, PET, XS-CEM, XS-55, XS-B
Коллиматоры, градус	0,23; 0,46; 2,0; 0,12
Коллиматорные маски, мм	34, 28, 18, 5

Детекторы	Проточный пропорциональный счетчик, сцинтилляционный счетчик
Количество реплик	10
Экспозиция, с	200

Для работы проточного пропорционального счетчика использовали газовую смесь аргона с 10 % (объемн.) метана. При диспергировании эмиссионного рентгеновского излучения применяли схему Иоганссона.

Для обработки образцов перед анализом использовали отрезной станок Labotom-5 с отрезными кругами диаметром 250 мм и толщиной 1,5 мм. При подготовке поверхности проб применяли плоскошлифовальный станок с абразивными дисками на бумажной основе с зернистостью 40 и 80 ед.

Для построения градуировочных зависимостей интенсивностей сигналов от концентрации определяемых элементов использовали метод внешних стандартов, аттестованных двумя другими методами.

Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения рентгенофлуоресцентного спектрометра SpectraPLUS.

За результат измерений принимали среднее арифметическое результатов четырех параллельных проб (включая все стадии пробоподготовки).

Для сравнительных испытаний и аттестации СО использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Varian 730-ES (анализ выполняли из раствора), а также масс-спектрометр высокого разрешения с ионизацией в тлеющем разряде Element GD (анализ выполняли из твердого образца).

Объекты исследования

Исследованы образцы припоев марок ВПр40 (ВПр40-1, ВПр40-2, ВПр40-3, ВПр40-4, ВПр40-5 и ВПр40-6) на свинцовой основе и ВПр35 (ВПр35-1, ВПр35-2, ВПр35-3, ВПр35-4, ВПр35-5 и ВПр35-6) на оловянной основе.

Результаты и обсуждение

На начальном этапе работы для выбора аналитических линий и проведения качественного анализа получены обзорные рентгенофлуоресцентные спектры образцов припоев марок ВПр35 и ВПр40. В табл. 1 приведены оптимальные аналитические условия для анализа припоя на оловянной основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Для всех элементов выбраны аналитические линии, не имеющие наложений с линиями других элементов.

Таблица 1

Аналитические условия анализа припоя марки ВПр35 на оловянной основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Элемент	Аналитическая линия	Положение максимума пика 2θ , градус	Режимы работы рентгеновской трубки		Угол раскрытия коллиматора, градус	Тип кристалла анализатора	Тип счетчика
			напряжение, кВ	ток, мА			
Cu	K α 1	85,596	45	10	0,18	LiF (200)	Сцинтилляторный
Ni	L β 1	29,349	50	10	0,22	LiF (200)	Проточный
Sb	K α 1	114,252	60	125	0,12	PET	Сцинтилляторный
Bi	K α 1	56,108	60	60	0,19	LiF (200)	Проточный
Pb	L β 1	28,394	30	50	0,36	LiF (220)	Проточный
Zn	L β 1	71,541	40	50	0,14	PET	Сцинтилляторный
Fe	L β 1	139,422	50	140	0,24	LiF (220)	Сцинтилляторный

В табл. 2 приведены оптимальные аналитические условия для анализа припоя на свинцовой основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с учетом возможных спектральных интерференций (наложений) аналитических линий друг на друга.

Таблица 2

Аналитические условия анализа припоя марки ВПр40 на свинцовой основе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Элемент	Аналитическая линия	Положение максимума пика 2θ , градус	Режимы работы рентгеновской трубки		Угол раскрытия коллиматора, градус	Тип кристалла анализатора	Тип счетчика
			напряжение, кВ	ток, мА			
Sn	L β 1	71,128	60	20	0,24	LiF (220)	Проточный
Ni	L β 1	29,349	50	10	0,22	LiF (200)	Проточный
Sb	K α 1	114,252	60	125	0,12	PET	Сцинтилляторный
Bi	K α 1	56,108	60	60	0,12	LiF (200)	Проточный
In	K α 1	147,411	20	10	0,30	LiF (200)	Сцинтилляторный

Таким образом, подобраны условия и параметры настроек прибора для анализа припоев марок ВПр35 и ВПр40 методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Построение градуировочных зависимостей

На следующем этапе работы после анализа пяти образцов припоев марки ВПр35 (ВПр35-1, ВПр35-2, ВПр35-3, ВПр35-4 и ВПр35-5) методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии построены градуировочные зависимости для всех искомым элементов. Содержания элементов в данных образцах предварительно установлены методами ИСП-АЭС и масс-спектрометрией высокого разрешения с тлеющим разрядом. В табл. 3 представлены параметры найденных зависимостей в виде линейных функций, имеющих общее уравнение

$$C = a + b \cdot I,$$

где C – концентрация элемента в образце; I – интенсивность рентгеновской флуоресценции (аналитической линии); a и b – коэффициенты линейной регрессии. Рассчитаны также коэффициенты корреляции r (характеризующие близость полученных экспериментальных точек к рассчитанной прямой, для идеального варианта $r = 1$) и дисперсия регрессионной функции (s^2) [16].

Таблица 3

Параметры градуировочных зависимостей концентрации элемента от интенсивности рентгеновской флуоресценции для припоя марки ВПр35

Элемент	a	b	r	s^2
Cu	0,18	0,0085	0,64	9,1
Ni	17,24	0,0031	0,71	1,4
Sb	8,81	0,00068	0,48	12,8
Bi	13,61	0,0018	0,68	2,9
Pb	7,95	0,0074	0,53	10,2
Zn	0,96	0,0021	0,69	8,5
Fe	5,87	0,0090	0,76	0,9

Полученные значения коэффициентов корреляции и дисперсии свидетельствуют о нелинейном характере рассчитанных градуировочных зависимостей из-за сильного межэлементного (матричного) влияния и невозможности их использования при количественном элементном анализе. Для учета данного явления при расчете концентрации каждого элемента следует учитывать не только интенсивность аналитической линии

данного элемента, но и интенсивности линий других (мешающих) элементов. В большинстве случаев для решения данной проблемы используют уравнения множественной регрессии, имеющие следующий общий вид:

$$C_A = a_{0A} + \sum_{j=1}^n a_j I_j + \sum_{i=1, j=1, i \neq j}^n a_{ji} I_i I_j + \sum_{j=1}^n a_{ji} I_j^2,$$

где C_A – концентрация определяемого элемента; a_{0A} , a_j , a_{ji} – корректирующие коэффициенты; I_i – интенсивность рентгеновской флуоресценции определяемого элемента, а также всех мешающих элементов. Корректирующие коэффициенты были подобраны с использованием программного обеспечения рентгенофлуоресцентного спектрометра с учетом интенсивностей линий всех элементов [16].

Получены следующие уравнения множественной регрессии:

$$\begin{aligned} C_{Cu} &= 8,51 + 0,31 \cdot I_{Cu} + 1,3 \cdot 10^{-6} I_{Cu}^2 + 4,8 \cdot 10^{-2} I_{Sn} - 3,2 \cdot 10^{-5} I_{Cu} I_{Sn} + 7,4 \cdot 10^{-3} I_{Bi}^2, \\ C_{Ni} &= -3,38 + 32,1 \cdot I_{Ni} + 6,1 \cdot 10^{-4} I_{Ni}^2 + 2,4 \cdot 10^{-1} I_{Sn} - 7,7 \cdot 10^{-3} I_{Ni} I_{Sn} - 2,0 \cdot 10^{-2} I_{Bi}^2, \\ C_{Sb} &= -0,22 + 63,7 \cdot I_{Sb} - 2,7 \cdot 10^{-4} I_{Sb}^2 + 9,5 \cdot 10^{-1} I_{Sn} + 0,1 \cdot 10^{-4} I_{Sb} I_{Sn} + 0,9 \cdot 10^{-3} I_{Bi}^2 - 1,2 \cdot I_{Fe}^2, \\ C_{Bi} &= 0,72 + 9,04 \cdot I_{Bi} + 6,3 \cdot 10^{-5} I_{Bi}^2 + 1,1 \cdot 10^{-1} I_{Sn} + 7,0 \cdot 10^{-4} I_{Bi} I_{Sn} + 2,1 \cdot 10^{-5} I_{Fe}^2, \\ C_{Pb} &= 6,38 + 3,69 \cdot I_{Pb} + 8,1 \cdot 10^{-4} I_{Pb}^2 + 5,2 \cdot 10^{-1} I_{Sn} + 8,6 \cdot 10^{-4} I_{Pb} I_{Sn} + 0,9 \cdot 10^{-4} I_{Bi}^2, \\ C_{Zn} &= 4,83 + 5,74 \cdot I_{Zn} + 8,3 \cdot 10^{-4} I_{Pb}^2 + 9,4 \cdot 10^{-3} I_{Sn} + 3,5 \cdot 10^{-4} I_{Zn} I_{Sn} + 9,5 \cdot 10^{-5} I_{Bi}^2, \\ C_{Fe} &= 7,99 + 3,75 \cdot I_{Fe} + 2,2 \cdot 10^{-4} I_{Fe}^2 + 8,8 \cdot 10^{-2} I_{Sn} - 9,0 \cdot 10^{-4} I_{Fe} I_{Sn} + 3,7 \cdot 10^{-4} I_{Bi}^2. \end{aligned}$$

Как видно из уравнений, концентрация определяемого элемента зависит не только от интенсивности рентгеновской флуоресценции данного элемента в линейной и квадратичной зависимости, но и от интенсивности основы (матрицы) – олова, а для части элемента – от интенсивности висмута и железа.

Аналогичные зависимости получены для припоя марки ВПр40 после анализа пяти образцов (ВПр40-1, ВПр40-2, ВПр40-3, ВПр40-4 и ВПр40-5) данного материала, предварительно аттестованных методами ИСП-АЭС и масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом.

Анализ припоя марки ВПр35 методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Далее проведено определение элементов Cu, Ni, Sb, Bi, Pb, Zn и Fe в образце производственной плавки припоя марки ВПр35-6 методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с применением градуировочной и скорректированной градуировочной зависимостей, а также методом фундаментальных параметров (табл. 4).

Таблица 4

Результаты определения элементов Cu, Ni, Sb, Bi, Pb, Zn и Fe в припое марки ВПр35 методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с применением градуировочной и скорректированной градуировочной зависимостей, а также методом фундаментальных параметров ($n = 4$; $P = 0,95$)

Элемент	Содержание элементов, % (по массе)			
	по градуировочной зависимости	по скорректированной градуировочной зависимости	способом фундаментальных параметров	аттестованное значение
Cu	1,60 ± 0,09	0,51 ± 0,08*	0,39 ± 0,05	0,54 ± 0,04
Ni	0,92 ± 0,08	0,38 ± 0,06	1,02 ± 0,07	0,33 ± 0,03
Sb	0,09 ± 0,04	0,87 ± 0,06	0,80 ± 0,06	0,85 ± 0,03
Bi	4,2 ± 0,2	2,21 ± 0,08	2,01 ± 0,09	2,28 ± 0,07
Pb	1,87 ± 0,08	0,32 ± 0,04	0,13 ± 0,03	0,33 ± 0,03
Zn	0,023 ± 0,003	0,0030 ± 0,0009	0,0005 ± 0,0002	0,0024 ± 0,0007
Fe	0,012 ± 0,006	0,051 ± 0,005	0,039 ± 0,007	0,050 ± 0,004

*Жирным выделены результаты, удовлетворяющие условию точности.

Как видно из данных, представленных в табл. 4, использование скорректированных градуировочных зависимостей (уравнения множественной регрессии) позволяет получить точные значения содержаний всех элементов (аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения).

При безэталоном способе фундаментальных параметров используется теоретически рассчитываемая прямая зависимость интенсивности линии рентгеновской флуоресценции конкретного элемента от его концентрации с учетом всех возможных параметров (уравнение Блохина–Шермана [15]). В данной работе этот способ расчета концентраций реализован в программном обеспечении рентгенофлуоресцентного спектрометра с учетом интенсивностей линий всех элементов. Точные результаты получены только для сурьмы (табл. 4), что, возможно, связано с наличием в анализируемом образце неопределяемых элементов.

Таким образом, для определения элементов Cu, Ni, Sb, Bi, Pb, Zn и Fe в припое марки ВПр35 методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии необходимо использовать скорректированные градуировочные зависимости (уравнения множественной регрессии), полученные с применением стандартных образцов состава припоя.

Анализ припоя марки ВПр40 методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии

На завершающем этапе работы проведено определение элементов Sn, Ni, Sb, Bi и In в образце производственной плавки припоя марки ВПр40 методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с применением градуировочной и скорректированной градуировочной зависимостей, а также методом фундаментальных параметров (табл. 5).

Таблица 5

Результаты определения элементов Sn, Ni, Sb, Bi и In в припое марки ВПр40 методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с применением градуировочной и скорректированной градуировочной зависимостей, а также методом фундаментальных параметров ($n = 4$; $P = 0,95$)

Элемент	Содержание элементов, % (по массе)			
	по градуировочной зависимости	по скорректированной градуировочной зависимости	способом фундаментальных параметров	аттестованное значение
Sn	7,1 ± 0,2	5,3 ± 0,1*	4,87 ± 0,08	5,27 ± 0,09
Ni	0,87 ± 0,09	0,26 ± 0,04	2,21 ± 0,09	0,29 ± 0,04
Sb	0,16 ± 0,03	0,47 ± 0,07	0,42 ± 0,08	0,50 ± 0,06
Bi	3,7 ± 0,2	2,08 ± 0,09	2,07 ± 0,06	2,02 ± 0,08
In	2,8 ± 0,1	1,42 ± 0,08	0,095 ± 0,004	1,41 ± 0,05

*Жирным выделены результаты, удовлетворяющие условию точности.

Точные результаты (когда аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения) для всех элементов получены только при использовании скорректированных градуировочных зависимостей (уравнения множественной регрессии). При использовании безэталонного метода точные результаты получены для сурьмы и висмута.

Таким образом, для определения элементов Sn, Ni, Sb, Bi и In в припое марки ВПр40 методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии необходимо использовать скорректированные градуировочные зависимости (уравнения множественной регрессии), полученные с применением стандартных образцов состава припоя.

Заключения

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии позволяет проводить определение элементов Cu, Ni, Sb, Bi, Pb, Zn и Fe в припое марки ВПр35 и элементов Sn, Ni, Sb, Bi и In в припое марки ВПр40;
- для проведения точного анализа необходимо использовать скорректированные градуировочные зависимости (уравнения множественной регрессии), полученные с применением стандартных образцов состава припоя;
- использование безэталонового способа фундаментальных параметров подходит для определения только части элементов: сурьмы в припое марки ВПр35, а также сурьмы и висмута в припое марки ВПр40;
- правильность полученных результатов подтверждена их сравнительным анализом методами ИСП-АЭС и масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
3. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.
4. Базылева О.А., Оспенникова О.Г., Аргинбаева Э.Г., Летникова Е.Ю., Шестаков А.В. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 104–115. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-104-115.
5. Рьльников В.С., Лукин В.И. Припои, применяемые для пайки материалов авиационного назначения // *Труды ВИАМ*. 2013. № 8. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.11.2020).
6. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // *Компетентность*. 2017. № 2. С. 40–46.
7. ГОСТ 15483.4–78. Олово. Методы определения меди. М.: Изд-во стандартов, 1978. С. 3–7.
8. ГОСТ 20580.4–80. Свинец. Методы определения висмута. М.: Изд-во стандартов, 1985. С. 2–5.
9. ГОСТ 15483.1–78. Олово. Методы определения сурьмы. М.: Изд-во стандартов, 1978. С. 9–15.
10. ГОСТ 26880.1–86. Свинец. Атомно-абсорбционный метод анализа. М.: Изд-во стандартов, 1986. С. 2–14.
11. ГОСТ 15483.6–78. Олово. Методы определения железа. М.: Изд-во стандартов, 1978. С. 11–13.
12. ГОСТ 15483.10–2004. Олово. Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа. М.: Изд-во стандартов, 2004. С. 21–32.
13. ГОСТ 8857–77. Свинец. Метод спектрального анализа. М.: Изд-во стандартов, 1977. С. 4–17.
14. Handbook of x-ray spectrometry / ed. by R.E. Van Grieken, A.A. Marcowicz. 2nd edition, revised and expanded. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001. P. 14–56.
15. Criss J.W., Birks L.S. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry. Empirical coefficients vs. fundamental parameters // *Analytical Chemistry*. 1968. Vol. 40. P. 1080–1086.
16. Машин Н.И., Лебедева Р.В., Туманова А.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ систем Ni–Fe–Mn–Cr // *Аналитика и контроль*. 2004. № 2. Т. 8. С. 160–164.