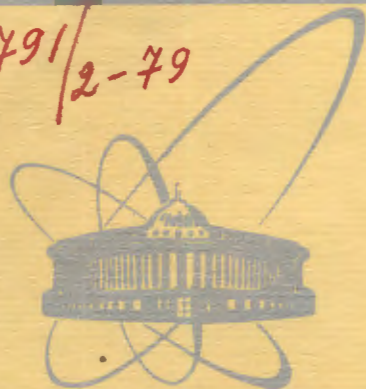


2491/2-79



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Б-435

18 - 12279

А.Г.Белов, В.Я.Выропаев, Н.Содном, Б.Далхсурэн,
Ш.Гэрбиш, П.Зузаан, С.Даваа

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ ν ДО $M\alpha$
С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВОГО ВАРИАНТА
ЭТАЛОНИРОВАНИЯ НА СПЕКТРОМЕТРЕ
С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ ДЕТЕКТОРОМ

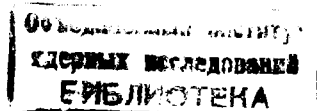
1979

18 - 12279

А.Г.Белов, В.Я.Выропаев, Н.Содном*, Б.Далхсурэн*,
Ш.Гэрбиш*, П.Зузаан*, С.Даваа *

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ ν ДО $M\alpha$
С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВОГО ВАРИАНТА
ЭТАЛОНИРОВАНИЯ НА СПЕКТРОМЕТРЕ
С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ ДЕТЕКТОРОМ

Направлено в АЭ



* Монгольский государственный университет, Улан-Батор

Белов А.Г. и др.

18 - 12279

Рентгеноспектральное определение малых содержаний элементов от V до Mo с применением нового варианта эталонирования на спектрометре с полупроводниковым детектором

Изложены результаты исследований по разработке нового варианта способа рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, основанного на использовании в качестве эталона одного элемента сравнения для группы элементов от V до Mo. Приведено теоретическое обоснование способа и методика пользования им. Экспериментально проверена эффективность предлагаемой методики при определении элементов в стандартных и рудных образцах. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа сравниваются с результатами химического анализа. Оценена достоверность предлагаемой методики.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Belov A.G. et al.

18 - 12279

X-Ray Spectral Analysis of Small Amounts of Elements from V up to Mo by Using a New Version of an Internal-Monitor Method

A new version of internal monitor method for qualitative determination of small amounts of elements ($\leq 0,5\%$) from 23 V up to 42 Mo with induced x-ray analysis using a Si(Li) detector is described. A number of elements in standard and ore samples have been measured by this method. Results of analysis are compared with chemical assay. A reliability of the offered method is evaluated.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

В последние годы рентгеноспектральный анализ находит все более широкое применение при определении содержания элементов в рудах, почвах, материалах биологического происхождения и в пробах, взятых для контроля за состоянием окружающей среды /1-2/. Особенности анализа таких объектов являются необходимость контроля малых содержаний группы элементов и отсутствие в большинстве случаев стандартов-эталонов. Вследствие этого представляются перспективными разработка и исследование способов рентгеноспектрального анализа, основанных на применении минимального количества эталонов. В настоящей работе изложены результаты исследований по разработке нового варианта способа рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, основанного на использовании в качестве эталона одного элемента сравнения для группы элементов от V до Mo. Этот способ целесообразно применять при определении, в основном, малых концентраций элементов / $\leq 0,5\%$ /.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СПОСОБА

Предлагаемый способ количественного рентгеноспектрального анализа является, на наш взгляд, вариантом способа внутреннего стандарта /3/. Способ основан на использовании относительных удельных интенсивностей R_p^j аналитических линий определяемых элементов. Величина R_p^j определяется в расчете на 1%:

$$R_p^j = \frac{I_j}{I_p} \cdot \frac{C_p}{C_j},$$

где I_ℓ, I_j и C_ℓ, C_j - соответственно интенсивности аналитических линий и концентрация элементов ℓ и j для рассматриваемого образца /элемент является в данном случае элементом сравнения - внутренним стандартом/.

Предположим, что в рассматриваемом образце концентрация каждого элемента в группе не превышает ~0,5%. Пусть это будут, например, элементы от 23V до 42Mo. Тогда, используя для возбуждения рентгеновской флуоресценции изотоп ^{109}Cd , можно одновременно исследовать К-спектры этих элементов. При расчетах интенсивности флуоресценции, возбужденной в рассматриваемом образце источником ^{109}Cd , первичный спектр можно с приемлемой точностью считать монохроматическим, поскольку вклад жесткой компоненты с энергией 88 кэВ будет пренебрежимо мал. Так как все края поглощения элементов с $23 \leq Z \leq 42$ лежат с длинноволновой стороны от AgK - спектра источника, все расчеты можно сделать для AgK $_{\alpha}$ линии [4]. В нашем случае можно пренебречь вкладом эффекта избирательного возбуждения в интенсивности флуоресценции. Тогда будет справедливой следующая формула:

$$I_\ell = k \cdot W_k^\ell \cdot P_i^\ell \cdot \frac{S_k^\ell - I}{S_k^\ell} \cdot \mu_{mI}^\ell \cdot \frac{C_\ell}{\mu_{mI}^{\text{обр.}} + n \cdot \mu_{mi}^{\text{обр.}}}, \quad /2/$$

где k - коэффициент пропорциональности; $n = \sin \phi / \sin \psi$ - углы падения на образец первичного и отбора флуоресцентного излучения; W_k^ℓ - выход флуоресценции элемента ℓ ; P_i^ℓ - вероятность перехода атома ℓ с испусканием линии i ; S_k^ℓ - скачок поглощения К-уровня; $\mu_{mI}^\ell, \mu_{mI}^{\text{обр.}}, \mu_{mi}^{\text{обр.}}$ - соответственно массовые коэффициенты поглощения первичного излучения элементом ℓ и образцом, а также флуоресцентного излучения элемента ℓ образцом.

Если теперь ввести обозначение:

$$\eta_j = W_k^j \cdot P_i^j \cdot \frac{S_k^j - I}{S_k^j} \cdot \mu_{mI}^j, \quad /3/$$

то для R_ℓ^j получим следующее выражение:

$$R_\ell^j = \frac{\eta_j}{\eta_\ell} \cdot \frac{\mu_{mI}^{\text{обр.}} + n \cdot \mu_{mi}^{\text{обр.}}}{\mu_{mI}^{\text{обр.}} + n \cdot \mu_{mj}^{\text{обр.}}}.$$

На рис. 1 показана зависимость от атомного номера Z относительной удельной интенсивности R_ℓ^j для элементов от 23V до 42Mo. Кривая построена по результатам теоретической оценки. За стандарт выбран 40Zr ($R_\ell^j = 1$). Все необходимые параметры взяты из таблиц [5,6]. Массовые коэффициенты поглощения вычислялись с использованием данных работы Хайриха [7] по формуле

$$\mu_{mi}^j = C_j \lambda^{a_j},$$

где λ - длина волны излучения, а параметры C_j и a_j табулированы для каждого элемента. Величина n выбрана равной 0,707, что соответствует углам $\phi = 45^\circ$ и $\psi = 90^\circ$.

Нетрудно показать, что зависимость, показанная на рис. 1, не изменяет своего хода при изменении химического состава в широких пределах, если в диапазоне длин волн между λ /первичное излучение/ и $\lambda_{i \max}$ /максимальная длина волны излучения аналитической линии, в рассматриваемом случае VK_α /отсутствуют края поглощения элементов с большой концентрацией /> 0,4÷1,0%//. Действительно, в этом случае массовый коэффициент поглощения образца будет непрерывной функцией в диапазоне длин волн ($\lambda_I - \lambda_{i \max}$). Тогда в соответствии с формулой /5/:

$$\mu_{mI}^{\text{обр.}} = \left(\frac{\lambda_I}{\lambda_j} \right)^a \cdot \mu_{mi}^{\text{обр.}}, \quad /6/$$

и выражение для R_ℓ^j можно преобразовать к виду:

$$R_\ell^j = \frac{\eta_j}{\eta_\ell} \cdot \frac{I + n \cdot (\lambda_i^\ell / \lambda_I)^a}{I + n \cdot (\lambda_\ell^j / \lambda_I)^a}. \quad /7/$$

Видно, что параметр R_{ℓ}^j не зависит от химического состава проб. Таким образом, использование относительных удельных интенсивностей позволяет для рассматриваемого типа проб учитывать взаимные влияния элементов.

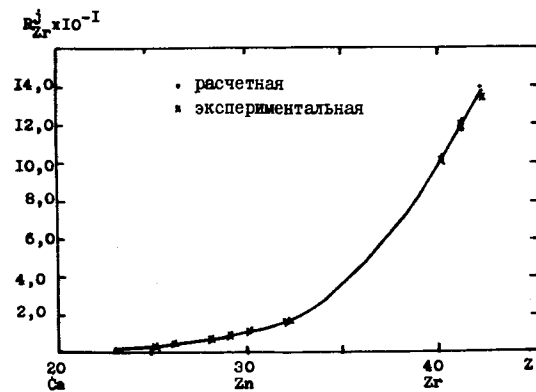


Рис. 1. Зависимость относительной удельной интенсивности от атомного номера.

Рассмотрение формулы /3/ показывает, что при малых значениях n величина R_{ℓ}^j полностью определяется отношением η_j/η_{ℓ} . Для больших n , когда величиной μ_{m1} можно пренебречь, формула /3/ принимает вид:

$$R_{\ell}^j = \frac{\eta_j}{\eta_{\ell}} \cdot \frac{\mu_{m1}^{обр.}}{\mu_{mj}^{обр.}} \quad /8/$$

В нашем случае массовый коэффициент поглощения излучения аналитической линии элемента с номером Z всегда больше, чем для элемента с $/Z+1/$ и т.д. Вследствие этого при увеличении n величина R_{ℓ}^j будет всегда возрастать для элементов с большими Z . Анализ по предлагаемой методике выполняется следующим образом:

1. Для анализируемой группы элементов выясняется зависимость относительной удельной интенсивности от Z .
2. Для анализируемых проб определяется элемент, который может служить стандартом. Такой элемент не должен присутство-

вать в пробах или его концентрация должна быть меньше определенного уровня.

3. В анализируемую пробу добавляется определенное количество материала, содержащего элемент-стандарт. Таким материалом может служить, например, борная кислота, так как ее введение в образец позволяет получать прочные таблетки.

4. Выполняется измерение интенсивностей аналитических линий для анализируемых образцов при заданных условиях анализа.

5. Обрабатываются результаты измерений /нахождение площадей пиков, интенсивностей фона, интенсивностей аналитических линий I_j /.

6. Концентрации определяемых элементов рассчитываются по формуле:

$$C_j = \frac{I_j}{I_{\ell}} \cdot \frac{I}{R_{\ell}^j} \cdot \frac{C_{\ell}}{I - C_{\ell}}, \quad /9/$$

здесь C_{ℓ} - концентрация борной кислоты в излучателе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА СПОСОБА

Проверка эффективности предложенного варианта способа внутреннего стандарта выполнялась на рентгеновском спектрометре фирмы Ортек. В настоящем исследовании использовался Si(Li) -детектор ORTEC Mode 7016 / ϕ 10 мм, разрешение ~ 220 эВ для излучения MnK_{α} -линии, Ве - окно толщиной 25 мкм/ и кольцевой радиоактивный источник ^{109}Cd фирмы Америкс с активностью 20 мкюри /внутренний диаметр источника 26,5 мм, внешний 34,25 мм/. На рис. 2 и 3 представлена схема расположения держателя образца, возбуждающего источника, коллиматора и детектора. Прибор укомплектован сменными коллиматорами из алюминия высотой 13 мм и диаметром отверстия 2, 4, 6, 8 и 10 мм. Предусмотрена также возможность изменения расстояния источник - образец.

В общем случае для кольцевого источника возбуждения мы имеем расходящиеся пучки. Например, при расстоянии от источника до образца 15 мм и диаметре коллиматора 6 мм мини-

Таблица 1

Теоретическое и экспериментальное значения

z	элемент	R_{Zr}^j (теоретич)	R_{Zr}^j (эксперимент)	R_{Zr}^j эксп	R_{Zr}^j теор. %
23	V	0,0058	0,00695 ± 0,0003		+2,6
25	Mn	0,0144	0,0136 ± 0,0003		-5,6
26	Fe	0,0219	0,0220 ± 0,0002		+0,5
28	Ni	0,0469	0,0469 ± 0,0010		0,0
29	Cu	0,0664	0,0685 ± 0,0010		+3,2
30	Zn	0,0894	0,0863 ± 0,0010		-3,5
32	Ge	0,159	0,142 ± 0,0020		-10,7
40	Zr	1,0	1,0		-
41	Nb	1,185	1,207 ± 0,007		+ 1,9
42	Mo	1,395	1,36 ± 0,003		-1,5

Проверка справедливости соотношения /7/ выполнена на образцах с содержанием определяемых элементов Ni, Zn, Zr и Nb, равным по 0,4%, наполнителем из SiO_2 /78,4%/ и борной кислоты /20%/. Оказалось, что замена наполнителя SiO_2 на Fe_2O_3 не привела к значительному изменению относительных удельных интенсивностей K_{α} - линий рассматриваемых элементов. Экспериментальные значения R_{Zr}^{Ni} и R_{Zr}^{Nb} оказались равными 0,089, 0,090 и 1,20, 1,212 соответственно для наполнителей из SiO_2 и Fe_2O_3 . Скорость счета аналитических линий ZnK_{α} , ZrK_{α} , NbK_{α} изменялась при замене наполнителей примерно в 5 раз. Аналогичные результаты получены при замене в образце 20% SiO_2 на SnO_2 .

При существенном увеличении концентрации какого-либо элемента из рассматриваемого диапазона /от 23 V до 42 Mo/ значения R_{ρ}^j для некоторых элементов также изменяются. Например, при увеличении содержания Ni от 0,1% до 10% величина R_{Zr}^{Ni} возрастает примерно на 30%. Аналогично изменяются значения R_{Zr}^{Cu} , R_{Zr}^{Co} , R_{Zr}^{Fe} и т.д. /для элементов от V до Cu λ_{ρ}^{Ni} лежит в интервале между λ и λ_1 /. Величины R_{Zr}^j для элементов с $Z \geq 30$ при этом практически не изменяются, так как соотношение /6/ не нарушается. Следовательно, при анализе по предлагаемой методике образцов с наличием повышенных концентраций отдельных элементов /~0,5%/ необходимо учитывать изменение величин R_{ρ}^j /уровень концентрации таких элементов определяется требуемой правильностью анализа/.

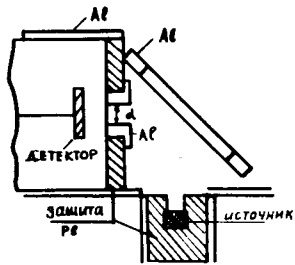


Рис.2. Держатель образца для точечного источника.

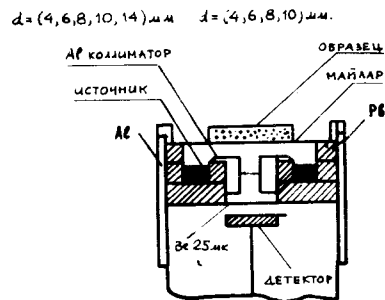


Рис.3. Держатель образца для кольцевого источника.

мальное значение ϕ равно 34° , максимальное - 83° , а угол ψ изменяется при этом в пределах от 65° до 90° . Величина n изменяется соответственно от 0,62 до 1,09. Нами сделана оценка влияния изменения этого параметра на ход кривой рис. 1. Оказалось, что относительная удельная интенсивность R_{Zr}^{Ni} изменяется при этом от 0,04 до 0,05. Так как максимальный вклад в зарегистрированную детектором интенсивность вносит центральная часть пробы, то для дальнейших расчетов выбраны следующие значения углов: $\phi = 45^\circ$ и $\psi = 90^\circ$, что соответствует $n = 0,707$.

В табл. 1 сопоставлены значения относительных удельных интенсивностей R_{ρ}^j для теоретических оценок и экспериментальных измерений. Экспериментальные данные для V исправлены на различие в эффективности детектора. Видно, что расхождение теоретических и экспериментальных данных не превышает 11% /см. R_{ρ}^j для Ge /. Коэффициент вариации, характеризующий расхождение теоретических и экспериментальных значений R_{ρ}^j , составил 4,4%.

По предлагаемой методике нами проведен рентгеноспектральный анализ ряда искусственных образцов. В качестве параметров R_{ρ}^j использованы расчетные значения. Ошибка анализа не превышала расхождений между теоретическими и экспериментальными R_{ρ}^j . Таким образом, для этих элементов не потребовалось выполнять никаких измерений на предварительной стадии эксперимента.

Для проверки методики мы определили содержание ряда элементов в стандартных образцах TS, ТВ и GM. В качестве элемента сравнения выбран цирконий, так как он присутствует в достаточных количествах во всех трех стандартах. Определяемые элементы: Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Nb и Mo. Нами учтено наложение $K_{\beta 1}$ линий Rb, Sr, Y и Zr на аналитические K_{α} линии Y, Zr, Nb и Mo соответственно. Для Cu K_{α} линий введена поправка на фоновое содержание меди в коллиматоре перед детектором /образец TS/. Вследствие того, что эта поправка оказалась сравнительно большой / ~ 500 г/т/, мы не определяли содержание Cu в образце ТВ. При определении содержания Fe учтено изменение величины R_{ρ}^{Fe} при увеличении концентрации Fe ($C_{Fe} > 0,5\%$). Полученные результаты приведены в табл. 2. Видно удовлетворительное совпадение аттестованных величин концентраций и данных рентгеноспектрального анализа по предлагаемой методике.

Таблица 2

Результаты рентгенофлуоресцентного определения содержания элементов в стандартных и медно-молибденовых рудных образцах

Элемент	TS		ТВ		GM	
	аттесто- ванные	экспери- мент	аттесто- ванные	экспери- мент	аттесто- ванные	экспери- мент
26 Fe	5,21 \pm 0,07	-	1,41 \pm 0,02	1,24	4,84 \pm 0,028	5,59
29 Cu	493 \pm 102	473	12,8 \pm 1,4	-	51 \pm 5,5	-
30 Zn	-	-	39,1 \pm 8,4	-	93 \pm 8,5	82,0
37 Rb	222 \pm 22,8	226	253 \pm 20	263	177 \pm 15	193,0
38 Sr	93,3 \pm 27	114	133 \pm 11	129	150 \pm 13	166,0
39 Y	-	174	26,3 \pm 5,3	33	39,3 \pm 3,1	52,0
40 Zr	279 \pm 28,9	: стандарт	148 \pm 17	: стандарт	178 \pm 15	: стандарт
41 Nb	-	-	17 \pm 7	22	-	-
42 Mo	132 \pm 29,3	155	-	-	-	-

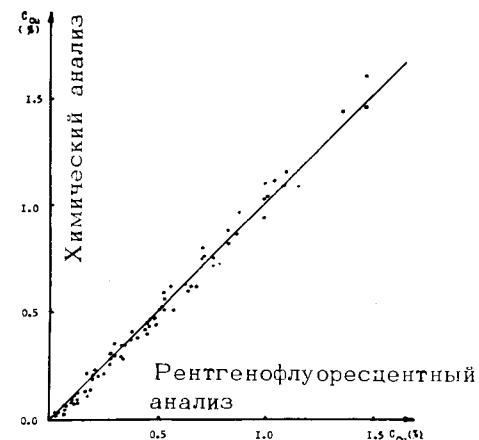


Рис.4. Сравнение результатов рентгенофлуоресцентного и химического анализов.

Нами проанализированы также образцы медной и молибденовой руды. Результаты сравнивались с химическим анализом более 300 проб при определении меди по предлагаемой методике /см. рис. 4/. Достоверность данной методики оценена методом вариационной статистики.

Разработанный способ анализа используется нами при определении содержаний ряда элементов в образцах минералов и почв.

Авторы выражают искреннюю благодарность академику Г.Н.Флерову за постоянную поддержку и интерес к работе, а также кандидату физико-математических наук А.Г.Ревенко за участие в эксперименте и в обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев И.Ф. и др. Заводская лаборатория, 1977, 43, 2, с. 160-178.
2. Birks L.S., Gilfrich J.V. Anal. Chem., 1976, v. 48(48), p. 273R-281R.
3. Лосев И.И. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, "Наука", М., 1969.

4. Величко Ю.И., Ревенко А.Г. В кн. "Исследования в области физики твердого тела", Иркутск, Изд-во ИГУ, 1974, вып. 2, с. 204-211.
5. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. Гостехиздат, М., 1957.
6. Fink R.W., et al. *Rev.Mod.Phys.*, 1966, v. 38(3), p. 513-540.
7. Heinrich K.F.J. *The electron microprobe*, 1966, p. 296.

Рукопись поступила в издательский отдел
2 марта 1979 года.