

РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

П.М. Косьянов

В работе приведены результаты исследований энергодисперсионного рентгено-радиометрического метода анализа элементного состава вещества сложного химического состава при помощи дополнительного поглотителя из вещества анализируемой пробы. Для полного учета матричного эффекта в каждом отдельном случае рассчитывается оптимальная поверхностная плотность дополнительного поглотителя.

Среди инструментальных способов учета матричного эффекта наибольшее применение получил способ спектральных отношений, впервые предложенный Мейером и Нахабцевым для рентгенорадиометрического анализа, где в качестве аналитического параметра берется отношение интенсивности аналитической линии определяемого элемента к интенсивности некогерентно рассеянного от образца монохроматического первичного излучения – $\eta = I_1/I_2$ [1]. Данный аналитический параметр может быть представлен в виде:

$$\eta = \frac{\kappa_1 [m_a C_a (1/\sin \varphi + 1/\sin \psi) + m_m C_m (1/\sin \varphi + 1/\sin \psi)] C_a}{\kappa_2 m_a C_a [(E_0/E_i)^3 / S_k \sin \varphi + 1/\sin \psi] + m_m C_m [(E_0/E_i)^3 / \sin \varphi + 1/\sin \psi]}, \quad (1)$$

где: κ_1 и κ_2 – коэффициенты пропорциональности, не зависящие от химического состава пробы; C_a и C_m – содержание определяемого элемента и элементов наполнителя пробы ($C_a + C_m = 1$); m_a и m_m – массовые коэффициенты поглощения первичного излучения в определяемом элементе и в наполнителе пробы; φ и ψ – углы падения первичного излучения к поверхности пробы и отбора характеристического излучения; E_0 и E_i – значения энергий первичного и характеристического излучений соответственно [2]. Из анализа данного выражения следует, что метод спектральных отношений эффективен только в области очень малых $C_a \approx 0$ или очень больших концентраций $C_a \approx 1$ определяемого элемента, в остальной же области для элементов средней группы периодической таблицы зависимость результатов анализа от изменения матрицы сохраняется. Как видно из выражения (1), и что подтверждается экспериментальными данными, аналитический параметр

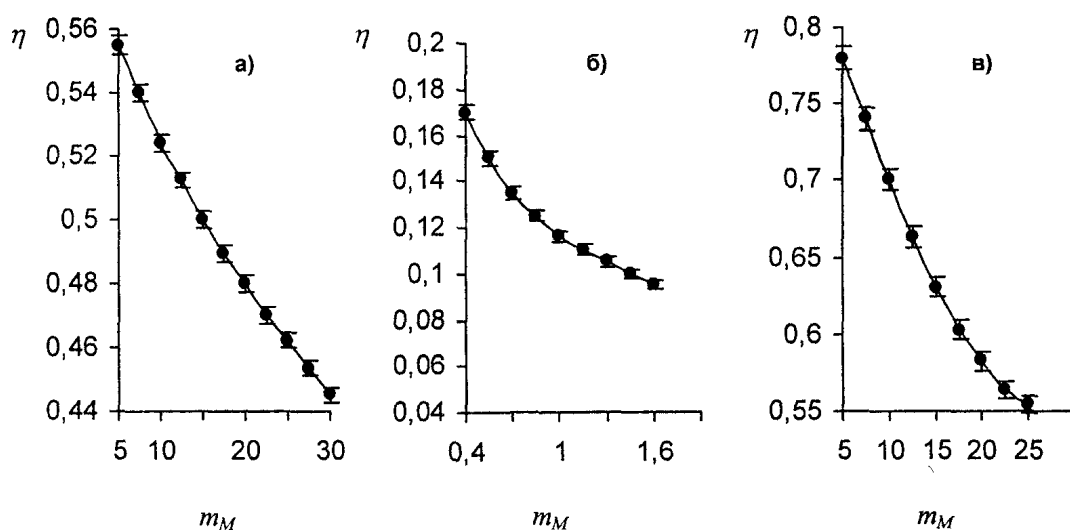


Рис. 1. Зависимость аналитического параметра η от массового коэффициента поглощения наполнителя пробы при определении W в W-отходах на источнике Cd-109 (а); Mo в Mo-концентрах на источнике Am-241 (б); Co в Co-промппродуктах на источнике Pu-238 (в)

η (для проб равной концентрации определяемого элемента $C_a = \text{const}$, но с различным химическим составом и значениями m_m), нелинейно убывает с ростом массового коэффициента поглощения первичного излучения в наполнителе пробы при выбранной энергии первичного излучения (рис. 1) [3, 4].

Исследован способ учета матричного эффекта с использованием дополнительного поглотителя из вещества анализируемой пробы, помещаемого между образцом и детектором излучений (рис. 2), и регистрацией некогерентно рассеянного пробой первичного излучения прошедшего через дополнительный поглотитель.

В качестве аналитического параметра берется отношение интенсивности аналитической линии определяемого элемента в прямом измерении (без поглотителя) к интенсивности некогерентно рассеянного пробой первичного излучения прошедшего через дополнительный поглотитель:

$$\eta_1 = \frac{I_1}{I_3} = \eta \exp[-(m_a C_a + m_m C_m) d]. \quad (2)$$

Как следует из выражения (2), и что подтверждается экспериментальными данными, аналитический параметр η_1 как функция от переменной величины m_m , при фиксированных значениях C_a , C_m , m_a при выбранной энергии первичного излучения имеет вид кривой с минимумом, зависящим от поверхностной плотности поглотителя d (рис. 3) [5].

Наиболее полный учет матричного эффекта происходит в области минимума аналитического параметра η_1 . Изменяя поверхностную плотность поглотителя, можно изменять степень учета матричного эффекта для данной пробы, имеющей соответствующее значение массового коэффициента поглощения наполнителя. Проблема заключалась в том, что для каждой конкретной пробы с неизвестным значением коэффициента поглощения m_m приходилось подбирать опытным путем поверхностную плотность поглотителя d , соответствующую минимуму аналитического параметра, сменой нескольких поглотителей с различной поверхностной плотностью [3,4]. Для устранения этого недостатка, снижающего экспрессность способа, найдена возможность расчета для каждой конкретной пробы, точного значения поверхностной плотности поглотителя, соответствующего

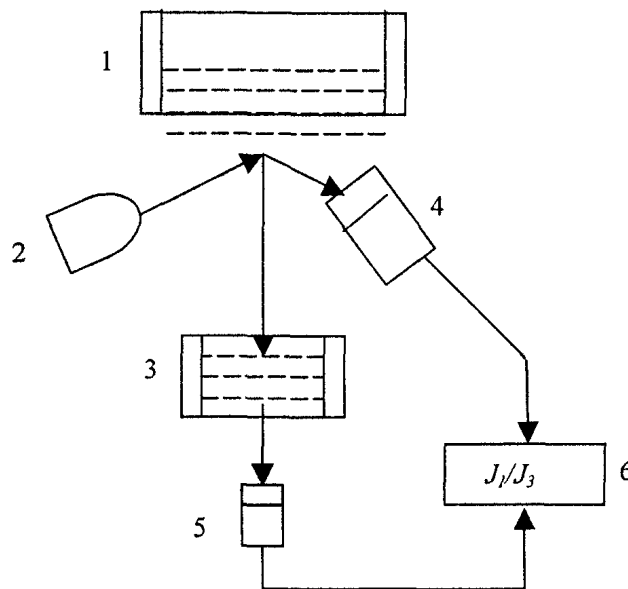


Рис. 2. Схема измерения с использованием дополнительного поглотителя: 1 – образец; 2 – источник излучения; 3 – поглотитель из анализируемого вещества; 4 – детектор излучения; 5 – детектор излучения; 6 – блок регистрации

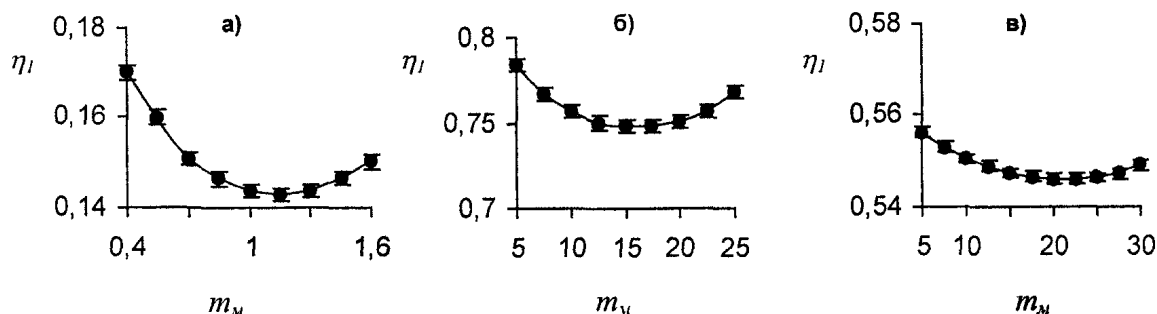


Рис. 3. Зависимость аналитического параметра η_1 от массового коэффициента поглощения наполнителя пробы при определении W в W-отходах на источнике Cd-109 (а); Mo в Mo-концентратах на источнике Am-241 (б); Co в Co-промппродуктах на источнике Pu-238 (в)

наиболее полному учету матричного эффекта. Наиболее полный учет матричного эффекта происходит в области минимума аналитического параметра η_1 . Взяв производную от η_1 по m_m при фиксированных прочих параметрах и приравняв ее нулю, после определённых преобразований можно выразить поверхностную плотность d как функцию от интенсивностей аналитической линии определяемого элемента I_1 и некогерентно рассеянного первичного излучения I_2 в прямом измерении:

$$d = \frac{I_1 I_2}{\kappa_1 \kappa_2} m_a (1/\sin \varphi + 1/\sin \psi) (E_0/E_i)^3 (1-1/S_k)/\sin \varphi . \quad (4)$$

Как видно из последнего выражения, для любой пробы можно рассчитать значение поверхностной толщины поглотителя d , соответствующего практически полному учету матричного эффекта [6].

На практике выполнение измерений по определению содержания какого-либо элемента осуществляется следующим образом. Измеряемая проба с толщиной, превышающей слой насыщения, вводится в зону облучения первичного излучения, снимается спектр, спектрометрическим устройством выделяются пики аналитической линии определяемого элемента и некогерентно рассеянного первичного излучения, определяются площади пиков и на ЭВМ по специально созданной программе для данной пробы рассчитывается оптимальная поверхностная плотность поглотителя. На аналитических весах берется соответствующая навеска для поглотителя. Параллельно или последовательно измеряется интенсивность некогерентно рассеянного излучения, прошедшего через данный поглотитель от той же пробы. В качестве аналитического параметра берется отношение I_1/I_2 , по которому на ЭВМ (по программе рассчитывающей регрессию методом наименьших квадратов по ранее измеренным тем же способом эталонам с гарантированным содержанием определяемого элемента), рассчитываются концентрация определяемого элемента в измеряемой пробе и величина погрешности измерения. Как видно из вышесказанного, наиболее просто данный способ реализуется для энергодисперсионных методов рентгеноспектрального и рентгенорадиометрического анализа, характеризующихся высоким энергетическим разрешением спектрометрической аппаратуры. В качестве первичного излучения используются соответственно: рентгеновское излучение рентгеновской трубки или γ -излучение различных радиоизотопных источников. В качестве детекторов в этом случае используются полупроводниковые детекторы, в основном кремний литиевые, позволяющие разрешать характеристические линии различных элементов.

Предложенный способ позволяет практически полностью устранить влияние химического состава пробы на ошибку измерения, понизить систематическую составляющую ошибки на порядок и ниже случайной составляющей. Созданные на основе данного способа методики анализа по метрологическим характеристикам соответствуют требованиям ГОСТов и отличаются высокой экспрессностью.

Литература

1. А.с. 171482 СССР / В.А. Майер, В.С. Нахабцев // Бюллетень «Открытия. Изобретения». – 1965. – № 11.
2. Мамиконян С.В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. – М.: Атомиздат, 1976.
3. А.с. 1040389 СССР / А.Ч. Ким, Э.Н. Фариков // Бюллетень «Открытия. Изобретения». – 1983. – № 33.
4. Патент 4242 29/11/1995 СССР / П.М. Косьянов, А.Ч. Ким // Бюллетень «Новости науки». – Ташкент, 1997. – № 1.
5. Косьянов П.М. Исследование и разработка способа учета матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном анализе вещества в продуктах вольфрамового и молибденового производства: Дисс. ... канд. техн. наук. – Ташкент, 1997.
6. Косьянов П.М. Учет матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном анализе // Контроль. Диагностика. – М.: Машиностроение. – № 7. – 2001. – С. 8–10.

Поступила в редакцию 13 апреля 2003 г.