

УЧЁТ МАТРИЧНОГО ЭФФЕКТА ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОМ АНАЛИЗЕ

П.М. Косьянов

В статье рассмотрена возможность применения для количественного рентгенофазового анализа способа спектральных отношений, в котором для учёта матричного эффекта, в качестве аналитического параметра берётся отношение интенсивности фазы определяемой компоненты пробы, к интенсивности некогерентно рассеянному пробой первичному излучению. Для проб с сильно меняющимся вещественным составом, рассмотрена также возможность использования дополнительного поглотителя, для полного учёта матричного эффекта.

При исследовании минерального сырья, горных пород и почв возникает потребность в оценке концентраций минералов, составляющих анализируемое вещество. Решение этой проблемы достигается различными методами, среди которых наибольшее развитие получили рентгенографические благодаря относительной простоте, высокой точности и объективности анализа.

Данные количественного фазового анализа тонкодисперсных образцов используются для детального расчленения геологических разрезов, позволяют судить об изменении условий осадконакопления, помогают оценивать перспективность отложений для накопления и сохранения нефти и газа.

Особенно интересен данный метод в связи с широко развернувшимися экспериментальными исследованиями по моделированию процессов минералообразования, где возможность количественной оценки продуктов гидротермального синтеза приобретает особую ценность, позволяя проследить динамику фазовых превращений, повышая точность определения границ фазового преобразования, фиксируя начало изменения концентрации той или иной кристаллической фазы (минерала). В совокупности с химическим анализом количественный фазовый анализ повышает достоверность кристаллохимических формул минералов при невозможности их выделения из состава породы.

Определение количественного содержания кристаллических фаз (минералов), входящих в состав исследуемого образца породы, может быть проведено путем сравнительной оценки интенсивностей дифракционных максимумов, на порошковой рентгенограмме (дебаеграмме, дифрактограмме). Возможность решения такой задачи основывается на существовании зависимости интенсивности дифракционного максимума от концентрации каждой кристаллической фазы, входящей в состав пробы. В общем случае эта зависимость не является линейной, так как помимо концентрации данной фазы на интенсивность дифракционного максимума влияет коэффициент поглощения образца, зависящий от концентрации всех фаз. Учёт влияния минералогического состава пробы на результаты анализа, в дальнейшем матричного эффекта, является важнейшей задачей РФА, и данная работа посвящена поиску путей решения этой задачи.

Убыль энергии первичного пучка из-за поглощения в пробе дается выражением

$$J = J_0 e^{-\mu d}, \quad (1)$$

где J_0 – интенсивность первичного пучка; J – интенсивность первичного пучка после прохождения слоя вещества толщиной d ; μ – линейный коэффициент поглощения, см^{-1} . Выражение (1) справедливо для строго монохроматического излучения (так как $\mu = f(\lambda)$, где λ – длина волны излучения) и однородного вещества пробы.

В основе всех методов количественного фазового анализа лежит следующее фундаментальное уравнение [1]:

$$J_i = K_i \frac{x_i}{\rho_i \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^*}, \quad (2)$$

где J_i – интенсивность некоторого выбранного рефлекса фазы i , K_i – экспериментальная постоянная, зависящая от энергии первичного пучка, от структуры анализируемой фазы, индексов (hkl) и условий съемки; μ_i^* – массовый коэффициент поглощения фазы i ; x_i – содержание фазы i в пробе, %; ρ_i – плотность фазы i . Массовый коэффициент поглощения не зависит от агрегатного состояния вещества. При выводе формулы (2) предполагалось, что дифракция происходит от поверхности плоского образца (съемка на отражение), составленного однородной смесью n компонентов, причем толщина образца бесконечна. Ниже приведены различные методы количественного фазового анализа, основанные на аналитических зависимостях, полученных при преобразовании формулы (2); конкретные приемы этих преобразований и их результаты рассматриваются для каждого метода. В зависимости от конкретной задачи, сложности пробы и резерва времени для получения результатов могут быть использованы различные методы количественного фазового анализа.

Метод внутреннего стандарта. Рассмотрим многофазную систему (пробу), в составе которой n кристаллических составляющих (минералов) с массовыми коэффициентами поглощения μ_i^* ($i=1, 2, \dots, n$). Прямой анализ поликомпонентной системы с различными μ_i^* выполняется методом внутреннего эталона. Сущность метода состоит в определении концентрации искомой фазы x_i по отношению интенсивностей аналитических линий этой фазы и добавляемой в анализируемую пробу в постоянной концентрации фазы внутреннего эталона ($x_s = \text{const}$).

Интенсивность отражения фазы x_i в смеси с внутренним эталоном согласно уравнению (2)

$$J_i = K_i \frac{x_i}{\rho_i \mu_i^*} \quad (3)$$

Для внутреннего эталона

$$J_s = K_s \frac{x_s}{\rho_s \mu_s^*} \quad (4)$$

Для отношения интенсивностей получим

$$\frac{J_i}{J_s} = \frac{K_i}{K_s} \frac{\rho_s}{\rho_i} \frac{x_i}{x_s} = \text{const } x_i. \quad (5)$$

Уравнение (5) означает, что при добавлении в пробу внутреннего эталона в постоянной концентрации содержание искомой фазы x_i пропорционально отношению интенсивностей J_i/J_s . Выявленная здесь прямолинейная зависимость устанавливается по трем искусственным смесям различной концентрации [1].

Метод внешнего эталона. Попытки избежать необходимости добавления в каждую пробу определенного количества внутреннего эталона и исключение процесса взвешивания и перемешивания пробы и эталона привели к разработке методов, частично или полностью исключаящих эту процедуру. В методе используется специальный держатель образца, представляющий собой круглое углубление в плексиглазе, заполняемое порошком пробы, в центре которого запрессован металлический стержень. Его торцевая поверхность совпадает с плоскостью образца. При облучении пробы рентгеновским пучком этот стержень дает несколько интенсивных линий и таким образом является эталоном, внешним по отношению к пробе. Предварительная калибровка и получение графических зависимостей проводятся так же, как в методе внутреннего эталона. За счет исключения процедуры взвешивания и перемешивания веществ пробы и эталона сокращается время на анализ каждого образца.

К недостаткам метода относятся ограниченный выбор веществ-эталонных, необходимость переделки стандартного держателя образца, возможность изменения отражающей способности торцевой части эталона при окислении, децентровке или механических повреждениях. Примерное отношение облучаемых поверхностей эталона и анализируемой пробы равно 1:10 [1]. Абсолютная погрешность определения концентраций отдельных фаз рассматриваемым методом 2–3%.

Метод добавления определяемой фазы. При анализе проб с малым содержанием определяемых фаз добавочное разбавление их концентрации нежелательно. Увеличение концентрации может быть достигнуто путем их добавки в пробу. Л. Коуплэндом и Р. Брэггом [1] проведена аналитическая обработка основного уравнения (2) для случая, когда добавкой в систему служит

одна из фаз, входящих в ее состав. В исходной пробе отношение интенсивностей аналитических линий искомой фазы i к фазе l

$$\left(\frac{J_i}{J_l}\right)_0 = \frac{K_i}{K_l} \frac{\rho_i}{\rho_l} \frac{x_i}{x_l}. \quad (6)$$

После добавления в пробу фазы i в количестве ε ; величина отношения тех же рефлексов станет

$$\left(\frac{J_i}{J_l}\right)_1 = \frac{K_i}{K_l} \frac{\rho_i}{\rho_l} \frac{x_i + \varepsilon}{x_l}. \quad (7)$$

После деления уравнения (7) на (6) получим

$$x_i = \varepsilon \left(\frac{J_i}{J_l}\right)_0 / \left[\left(\frac{J_i}{J_l}\right)_1 - \left(\frac{J_i}{J_l}\right)_0\right], \quad (8)$$

где ε – величина добавки в граммах на 1 г пробы.

Для вычисления концентрации фазы i по уравнению (8) необходимо измерить отношение интенсивностей аналитических линий фаз i и l до и после добавки определяемой фазы. Величину добавки находят путем взвешивания. Недостаток метода: необходимость добавления фазы и связанная с этим процедура пробоподготовки и два дополнительных измерения отношений интенсивностей до и после нее значительно увеличивают продолжительность определения концентрации фазы. Эта методика может быть использована при выборочном анализе отдельных фаз, содержание которых мало.

Прямые методы. Предложены также методы, не требующие введения эталонов в анализируемые пробы. Формула (2) для 100%-ного содержания фазы ($x_i = 1$) имеет вид

$$(J_i)_0 = K_i \frac{1}{\rho_l \mu_i^*}. \quad (9)$$

Из отношения формул (2) к (9) получим

$$x_i = \frac{J_i}{(J_i)_0} \frac{\mu_i^*}{\mu_i^*}. \quad (10)$$

Определив отношение массовых коэффициентов поглощения анализируемой пробы и искомой фазы в смеси и в чистом виде, по формуле (10) получим значение концентрации фазы. Однако при практическом использовании формулы (10) наблюдалось несовпадение вычисленных и полученных экспериментально результатов. Например, при определении содержания кварца в различных смесях формула (10) преобразуется к виду

$$x_i = \frac{J_i}{(J_i)_0} \left(\frac{\mu_i^*}{\mu_i^*}\right)^{-C}, \quad (11)$$

где $C = -0,78$.

Конкретный тип зависимости может быть найден с помощью искусственных смесей, для которых известны x_i , μ_i , μ_i^* ; значения же J_i , $(J_i)_0$ определяются экспериментально.

Методы постоянных коэффициентов. Формула (2) не дает возможности прямого определения концентраций всех фаз непосредственно по набору экспериментальных интенсивностей. Практически более важными явились бы формулы, дающие зависимость типа

$$X_i = f_i(J_1, J_2, J_3, \dots, J_n) \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (12)$$

Предложены различные приемы получения такой зависимости суть которых сводится к определению на искусственных бинарных смесях значений коэффициентов K_i , K_{i+1} , и с учётом ус-

ловия нормировки $\sum_{i=1}^n x_i = 1,00$ получению полной системы n уравнений с n неизвестными. Не-

достаток предложенного способа состоит в том, что при наличии в образце аморфной составляющей или фаз, не выявляющихся на рентгенограмме из-за малого содержания, можно определить лишь отношение концентраций.

Предлагаемые методы. Приведенный выше обзор методов количественного рентгенофазового анализа показывает, что все они являются недостаточно эффективными, либо из-за сложности реализации, либо в силу определённой селективности. В данной работе автором показана

возможность применения нового, на первый взгляд несколько неожиданного для количественного рентгенофазового анализа способа, сходного со способом стандарта – фона, широко применяемого в рентгенофлуоресцентном анализе.

Дифрактограмма представляет собой пики дифракционных максимумов когерентно рассеянного первичного излучения различными фазами вещества анализируемой пробы, наложенные на сплошную линию фона, представляющего некогерентно рассеянное веществом анализируемой пробы первичное излучение. Суть данного способа заключается в том, что аналитическим параметром служит отношение J_i – интенсивности измеряемого рефлекса фазы i к интенсивности J_p некогерентно рассеянного анализируемым веществом пробы первичного рентгеновского излучения.

Легко увидеть аналогичность выражений (2) для определения J_i интенсивности измеряемого рефлекса фазы i и выражения для определения интенсивности i линии спектра флуоресценции анализируемого элемента, для монохроматического первичного излучения и бесконечно толстой пробы [2]

$$J_i = k_i C_a / [(M_{oa} / \sin \varphi + M_{ia} / \sin \psi) C_a + (M_{om} / \sin \varphi + M_{im} / \sin \psi) C_m], \quad (13)$$

где: k_i – коэффициент пропорциональности, не зависящий от химического состава пробы; C_a и C_m – содержание определяемого компонента и элементов наполнителя в пробе ($C_a + C_m = 1$); M_{oa} и M_{ia} – массовые коэффициенты поглощения первичного и характеристического излучения в определяемом компоненте; M_{om} и M_{im} – массовые коэффициенты поглощения первичного и характеристического излучения в наполнителе пробы; φ и ψ – углы падения к поверхности пробы первичного и отбора характеристического излучений.

Так как при снятии дифрактограммы углы падения и отбора равны, а в роли характеристического излучения выступает когерентно рассеянное первичное монохроматическое излучение, то есть $M_{oa} = M_{ia}$ и $M_{om} = M_{im}$, то (13) можно представить как

$$J_i = K_i C_a / [M_{oa} C_a + M_{om} C_m] = K_i \frac{C_a}{\sum_{i=1}^n M_{oi} C_i}, \quad (14)$$

где $K_i = k_i / \sin \varphi$ – коэффициент пропорциональности, зависящий от геометрии съёмки, но не зависящий от химического состава пробы. Полученное выражение полностью коррелирует с выражением (2).

Интенсивность некогерентно рассеянного излучения описывается следующим выражением [2, 3]

$$J_p = k_p / [(M_{oa} / \sin \varphi + M_{2a} / \sin \psi) C_a + (M_{om} / \sin \varphi + M_{2m} / \sin \psi) C_m], \quad (15)$$

где k_p – коэффициент пропорциональности, не зависящий от химического состава пробы; M_{2a} и M_{2m} – массовые коэффициенты поглощения рассеянного излучения соответственно в определяемой фазе и наполнителе пробы.

В нашем случае (15) можно представить как

$$J_p = K_p / [(M_{oa} + M_{2a}) C_a + (M_{om} + M_{2m}) C_m]. \quad (16)$$

Как следует из выражений (13), (14) и (2), интенсивность определяемой фазы, также как и интенсивность флуоресценции, убывают с ростом поглощающей способности анализируемой пробы. Причём, при значительном росте массового коэффициента наполнителя пробы интенсивность может уменьшаться в несколько раз, что может привести к относительной ошибке определения содержания того или иного компонента в несколько сот процентов! Аналогичным образом ведет себя зависимость интенсивности рассеянного излучения от поглощающей способности пробы, что следует из выражений (15) и (16). На рис. 1 приведены результаты измерения проб с одинаковым содержанием ZrO_2 (1%), но различными наполнителями, массовый коэффициент поглощения которых для различных проб изменялся в интервале от 0,5 до 60 $см^2/г$.

Как видно из рисунка, интенсивности рефлекса анализируемой фазы и рассеянного излучения незначительно отличаются на всём рассматриваемом интервале изменения поглощающей способности наполнителя, это подтверждает, что аналитический параметр $\eta = J_i / J_p$ незначительно зависит от матрицы пробы. Но тем не менее, опытные данные показывают, что интенсивность рассеянного излучения спадает медленнее интенсивности рефлекса анализируемой фазы. То есть, аналитический параметр также уменьшается с ростом

поглощательной способности пробы рис. 2а, что при значительном изменении поглощательной способности наполнителя приводит к появлению систематической ошибки определения до десяти процентов и выше, при требовании различных ГОСТов не более одного процента.

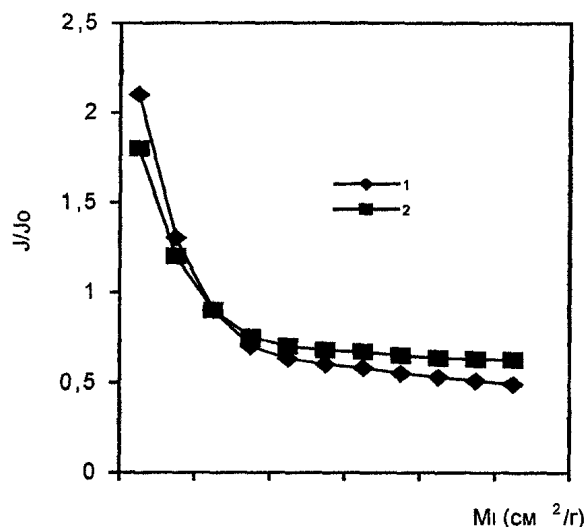


Рис. 1. Зависимость интенсивности измеряемой фазы (1) и рассеянного излучения (2) от поглощательной способности наполнителя

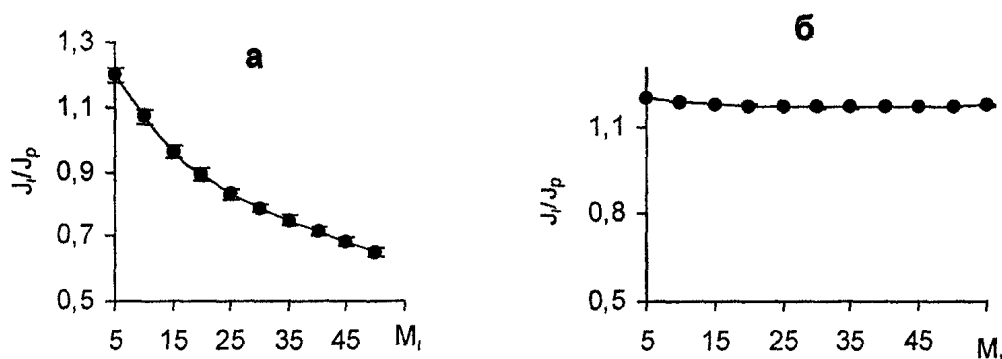


Рис. 2 Зависимость аналитического параметра η (а) и (б) от массового коэффициента поглощения наполнителя пробы (значения параметра η , нормированы относительно значений параметра η)

Для устранения этого недостатка, автором данной работы рассмотрена возможность применения для количественного фазового анализа, способа дополнительного поглотителя, разработанного им для различных методов рентгенофлуоресцентного анализа [2, 4, 5].

Суть способа заключается в использовании дополнительного поглотителя из анализируемого вещества, помещаемого между пробой и детектором, при измерении интенсивности некогерентно рассеянного пробой первичного излучения (рис. 3). Техническая реализация способа с использованием дополнительного поглотителя в силу своей простоты легко осуществима на серийных отечественных дифрактометрах типа ДРОН.

Для проб с незначительно меняющейся матрицей регистрируется интенсивность измеряемой фазы, затем детектор перемещается на малый угол (рядом с измеряемой фазой) и регистрируется интенсивность рассеянного излучения, после чего концентрация измеряемой фазы определяется по отношению вышеуказанных интенсивностей. Для проб с сильно меняющимся вещественным составом, после регистрации измеряемой фазы, перед детектором излучения устанавливается дополнительный поглотитель из анализируемого вещества оптимальной поверхностной плотности [5], и регистрируется интенсивность рассеянного излучения прошедшего через дополнительный

поглотитель. А концентрация измеряемой фазы определяется по отношению вышеуказанных интенсивностей.

Аналитический параметр η_1 в этом случае описывается следующим выражением:

$$\eta_1 = \frac{I_1}{I_3} = \eta \exp[-(\mu_a C_a + \mu_n C_n) d], \quad (17)$$

где d – поверхностная плотность поглотителя (г/см^2). Использование дополнительного поглотителя позволяет практически полностью устранить зависимость аналитического параметра от изменения химического состава пробы (рис. 2б) [2–5].

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 вольфрамовой и молибденовой продукции УзКТЖМ и родственных предприятий по метрологическим характеристикам соответствуют требованиям ГОСТов и отличаются высокой экспрессностью и простотой реализации.

Разработанные методики анализа и установки внедрены на предприятии ПО «Союзтвердослав» УзКТЖМ.

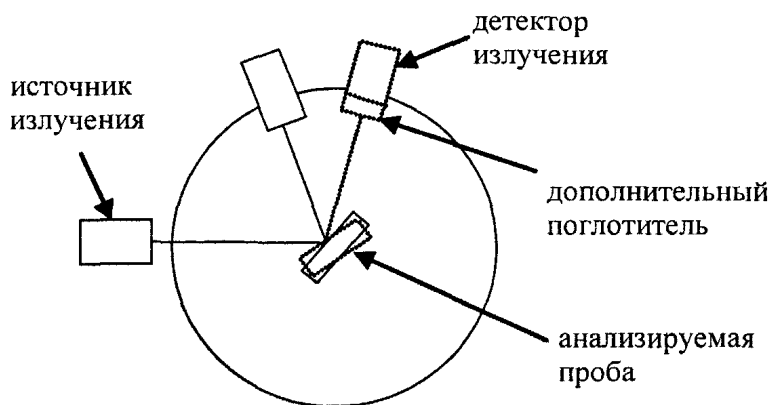


Рис. 3. Схема измерения с использованием дополнительного поглотителя

Литература

1. Герасимов В.Н. и др. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. – Ленинград: Недра, 1975. – 396 с.
2. А.с. 1040389 СССР / А.Ч. Ким, Э.Н. Фариков // Бюллетень «Открытия. Изобретения» –1983. – № 33.
3. 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.
4. Патент 4242 29/11/1995 СССР / П.М. Косьянов, А.Ч. Ким // Бюллетень «Новости науки». – Ташкент, 1997. – № 1.
5. Косьянов П.М. Учет матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном анализе // Контроль. Диагностика, 2001. – № 7. – С. 8–10.

Поступила в редакцию 23 апреля 2003 г.