

УДК 543.42

НОВЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОЙ ДЛИНЫ ВОЛНЫ СПЕКТРА ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ БЕЗЭТАЛОННОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ГОМОГЕННОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОБЪЕКТА

К.В. Осколок, О.В. Моногарова

(кафедра аналитической химии; e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru)

Предложен простой алгоритм расчета эффективной длины волны полихроматического спектра испускания рентгеновской трубки при возбуждении рентгеновской флуоресценции гомогенного объекта, все компоненты которого дают характеристический сигнал в рабочем диапазоне длин волн используемого спектрометра. Адекватность развитого подхода апробирована при безэталонном рентгенофлуоресцентном анализе стандартных образцов стали методом фундаментальных параметров.

Для учета полихроматичности спектра испускания рентгеновской трубки (РТ) при безэталонном (БЭ) рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) многокомпонентных объектов традиционно используют понятие эффективной длины волны (ЭДВ) первичного излучения. Действие этой составляющей эквивалентно возбуждению, которое производит все излучение непрерывного спектра испускания трубки в диапазоне от его коротковолновой границы до края поглощения определяемого химического элемента [1]. Применение ЭДВ спектра РТ позволяет существенно сократить объем необходимых вычислений. Значение ЭДВ зависит от природы анализата, элементного состава образца, спектра испускания РТ и фильтрации его поверхностными слоями объекта. Однако для ее определения обычно используют сложные аналитические выражения, не слишком удобные для проведения численных расчетов [1–4]. Кроме того, в указанных выражениях используют виртуальные спектры испускания РТ, в которых тормозная составляющая задается простой и в общем случае некорректной функцией (например, функцией Крамерса), а относительная интенсивность характеристических линий – универсальной функцией потенциала и материала анода [2, 5]. Вычисленный спектр не зависит от геометрии РТ, и это способствует увеличению погрешности результатов анализа. Для расчета ЭДВ необходимо также знать элементный состав анализируемого образца, который *a priori* неизвестен. В связи с этим некоторые исследователи предлагают использовать более простые способы расчета этого параметра [1, 5]. Как правило, ЭДВ выбирают эмпирически либо как середину диапазона между коротковолновой границей спектра испускания РТ и краем поглощения опре-

деляемого химического элемента, либо как среднее из теоретически возможных значений для данного элемента. Поскольку выбранные значения ЭДВ, кроме природы анализата, не учитывают перечисленных выше факторов и могут заметно отличаться от истинных, правильность результатов БЭ РФА заметно снижается [6]. Цель настоящей работы – развитие нового подхода к расчету ЭДВ спектра испускания конкретного экземпляра РТ лабораторного РФ-спектрометра. Подход должен быть легко формализуемым при разработке численных алгоритмов БЭ РФА многоэлементного объекта, все компоненты которого дают характеристический сигнал в рабочем диапазоне длин волн РФ-спектрометра.

Алгоритм

Для интенсивности РФ-излучения элемента A с длиной волны λ_{fl} , возбуждаемого в анализируемом образце на глубине d излучением РТ с длиной волны λ_1 и интенсивностью I_1 , справедливо выражение:

$$I_{fl} = k\lambda_1\tau_1^A I_1 \exp(-\mu_1 d/\sin\varphi) \exp(-\mu_{fl} d/\sin\psi), \quad (1)$$

где τ_1^A – линейный коэффициент поглощения первичного излучения элементом A , μ_1 и μ_{fl} – линейные коэффициенты ослабления первичного и вторичного излучения образцом, φ – угол падения первичного излучения на его поверхность; ψ – угол отбора вторичного излучения, k – коэффициент, зависящий от геометрии спектрометра, площади поверхности образца. Отсюда интенсивность РФ-излучения, испущенного поверхностным слоем образца толщиной d , можно рассчитать по известной формуле Блохина [1]:

$$I_{fl} = k \int_0^d \lambda_1 \tau_1^A I_1 \exp[-M(\lambda_1; \lambda_{fl}) d] dx = k \lambda_1 \tau_1^A I_1 [1 - \exp(-Md)] / M, \quad (2)$$

где

$$M(\lambda_1; \lambda_{fl}) = \mu_1 / \sin \varphi + \mu_{fl} / \sin \psi. \quad (3)$$

Разложение экспоненциальной функции в ряд Маклорена при $d \rightarrow 0$ с последующим использованием только первых двух членов полученной последовательности позволяет вывести выражение для интенсивности рентгеновской флуоресценции бесконечно тонкого образца:

$$I_{fl} = k \lambda_1 \tau_1^A I_1 d. \quad (4)$$

Для полихроматического первичного излучения в интервале длин волн от коротковолновой границы спектра испускания РТ (λ_0) до края поглощения определяемого элемента (λ_q^A) формула (4) принимает вид:

$$I_{fl} = kd \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} \lambda \tau^A(\lambda) I_1(\lambda) d\lambda. \quad (5)$$

Применение обобщенной теоремы о среднем к уравнению (5) позволяет рассчитать ЭДВ спектра возбуждения флуоресценции для бесконечно тонкого слоя на поверхности анализируемого образца:

$$\bar{\lambda}_{\text{моно}}^A = \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} \lambda \tau^A(\lambda) I_1(\lambda) d\lambda / \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} \tau^A(\lambda) I_1(\lambda) d\lambda. \quad (6)$$

Для образцов конечной толщины значение ЭДВ смещено в коротковолновую область вследствие фильтрации первичного излучения поверхностными слоями пробы. Оценим величину этого сдвига. Из формулы (2) следует, что для полубесконечного образца интенсивность РФ-излучения стремится к $I_1/M(\lambda_1; \lambda_{fl})$. При поглощении в образце интенсивность первичного излучения изменяется от исходного значения I_1 на поверхности до нуля. Для однородного образца эффективность этого процесса можно однозначно описать толщиной поверхностного слоя, обеспечивающего половину интенсивности РФ-излучения λ_{fl}^b , возбуждаемого излучением λ_1 :

$$d_{1/2}(\lambda_1; \lambda_{fl}) = \ln 2 / M(\lambda_1; \lambda_{fl}). \quad (7)$$

При значении $\lambda_1 = \bar{\lambda}_{\text{моно}}^A$ формула (7) позволяет рассчитать эффективную толщину “фильтрующего

слоя” анализируемого образца. Преобразование исходного спектра первичного излучения, заданного в виде двумерного массива $[\lambda_1; I_1]$, по формуле (8) позволяет вычислить эффективный спектр возбуждения элемента А в полубесконечном образце:

$$I_{1,\text{eff}}^A = I_1 \exp\left[-\frac{\mu_1 d_{1/2}(\bar{\lambda}_{\text{моно}}^A; \lambda_{fl})}{\sin \varphi}\right] = I_1 \exp\left[-\frac{\mu_1 \sin \psi \cdot \ln 2}{\mu(\bar{\lambda}_{\text{моно}}^A) \sin \psi + \mu_{fl} \sin \varphi}\right]. \quad (8)$$

Подстановка интенсивности эффективного спектра возбуждения вместо исходного в формулу (6) дает искомое значение ЭДВ спектра возбуждения флуоресценции анализируемого образца. Значения коэффициентов поглощения (ослабления) табулированы в широком диапазоне длин волн [7].

Экспериментальная часть

Проверка адекватности алгоритма расчета ЭДВ выполнена при БЭ РФА дисковых стандартных образцов (СО) стали размером 10×4 мм. Спектры измеряли с помощью РФ-спектрометра “Spectroscan” фирмы “Спектрон” (Россия). Прибор укомплектован кристаллом-анализатором LiF(200) ($2d = 0,403$ нм) и маломощной (4 Вт) острофокусной РТ с Мо-анодом; рабочее напряжение 40 кВ. Угол падения первичного излучения на поверхность образца – 70°, угол отбора вторичного излучения 30°. Определение проводили по K_{α} -линиям Ni, Fe, Mn и Cr. Для перечисленных элементов оптимальное время экспозиции ($s_r < 0,01$) составляло 2, 1, 20 и 1 с соответственно. Для учета возможной объемной неоднородности химического состава аналитический сигнал измеряли четыре раза, поворачивая образец на 90°, а полученные значения усредняли.

Апробация алгоритма

На основании известного соотношения Блохина [1] для каждого j -го компонента СО стали можно записать уравнение, связывающее интенсивность РФ-линии с химическим составом анализируемого образца (концентрации C_j), фундаментальными параметрами присутствующих элементов и характеристиками используемого спектрометра:

$$a_j^j (C_j / C_{Fe}) + \sum_{i=1}^{N-2} a_i^j (C_i / C_{Fe}) = -a_{Fe}^j, \quad (9)$$

$$a_i^j = \mu^i (\lambda_1^j) \sin \psi + \mu^i (\lambda_{fl}^j) \sin \varphi, \quad (10)$$

$$a_j^j = \mu^j (\lambda_1^j) \sin \psi + \mu^j (\lambda_{fl}^j) \sin \varphi - K^j \sin \varphi \sin \psi, \quad (11)$$

$$K^j = \frac{I_{fl}^j \cdot \lambda_{fl}^j \cdot S_q^j}{I_1^j \cdot \lambda_1^j \cdot S_q^j - 1} \cdot \frac{4\pi R^2}{\tau_1^j \omega_q^j p_{fl}^j s} \quad (12)$$

где N – общее число компонентов, S_q^j – скачок q -края поглощения j -го элемента, τ_1^j – массовый коэффициент поглощения j -м элементом первичного излучения с длиной волны λ_1^j , ω_q^j – вероятность излучательной релаксации атомов j -го элемента после ионизации q -уровня, p_{fl}^j – доля интенсивности аналитической линии в общей интенсивности q -серии для j -го элемента, R – длина оптического пути от образца до детектора, s – площадь участка поверхности образца, зондируемая пучком первичного рентгеновского излучения. Параметры λ , μ , τ , ω , S_q табулированы [7]. Совокупный вклад I_1 , R и s можно определить путем измерения РФ-спектра любого простого вещества и решения для соответствующей флуоресцентной линии уже упоминавшегося выше уравнения Блохина.

Приведенные выше выражения справедливы для “полубесконечного” образца, возбуждаемого первичным монохроматическим излучением. Они учитывают поглощение первичного и вторичного излучения анализируемым объектом. Для расчета вклада дополнительного возбуждения флуоресценции определяемых элементов характеристическим излучением сопутствующих компонентов можно воспользоваться соотношениями, полученными Лосевым [1]. Если вклад излучения РТ в интенсивность j -го элемента равен единице, то вклад дополнительного возбужде-

ния РФ-излучением i -го элемента с длиной волны $\lambda_2^i < \lambda_q^j$ равен

$$\Delta_2 = \xi \frac{b^i p_2^i \tau_2^j}{\tau_1^j \mu_2} C_i, \quad \text{где } b^i = \frac{\tau_1^i S_q^i - 1}{S_q^i} \omega_q^i, \quad (13)$$

$$\xi = \mu_2 \left[\frac{\sin \varphi}{\mu_{1,j}} \ln \left(1 + \frac{\mu_{1,j}}{\mu_2 \sin \varphi} \right) + \frac{\sin \psi}{\mu_{fl}} \ln \left(1 + \frac{\mu_{fl}}{\mu_2 \sin \psi} \right) \right]. \quad (14)$$

Сформулируем использованный в работе алгоритм БЭ РФА стали:

1. Грубая оценка элементного состава СО по значениям интенсивности РФ-линий методом абсолютной нормировки. Расчет значений ЭДВ для всех элементов в первом приближении (7) и (8).
2. Решение системы линейных уравнений (9). Уточнение концентраций. Расчет значений ЭДВ во втором приближении.
3. Вычитание вклада дополнительного возбуждения (13)–(14). Уточнение концентраций при повторном решении системы уравнений (9). Вычисление значений ЭДВ в третьем приближении.
4. Расчет итоговых значений содержания компонентов стали.

Результаты и их обсуждение

Важными факторами, определяющими значения ЭДВ, являются элементный состав и эффект фильтрации спектра испускания РТ поверхностными слоями анализируемого образца. На рис. 1 приведены два спектра, нормированные на единицу по интегральной интенсивности в диапазоне от 310 до 3200 мÅ. Это спектр испускания РТ и эффективный спектр возбуждения никеля в СО стали № 93, рассчитанный по формуле (8). Учет указанных выше факторов ведет к изменению значений ЭДВ, вычисленных с использованием этих спектров по формуле (6), на 41 мÅ. В табл. 1 представлены результаты расчета ЭДВ компонентов СО стали по классической схеме в двух вариантах. ЭДВ рассчитывали либо как середину интервала длин волн между коротковолновой границей тормозного спектра испускания РТ и краем поглощения определяемого элемента (вариант А), либо как среднее из всех возможных значений для произвольного объекта (вариант Б) [1, 5]. Данный универсальный подход принимает во внимание только природу аналита, но не учитывает остальных факторов. Видно, что указанные значения существенно отличаются от рассчитанных в работе по предложенному алгоритму. Но при БЭ РФА правильность определения

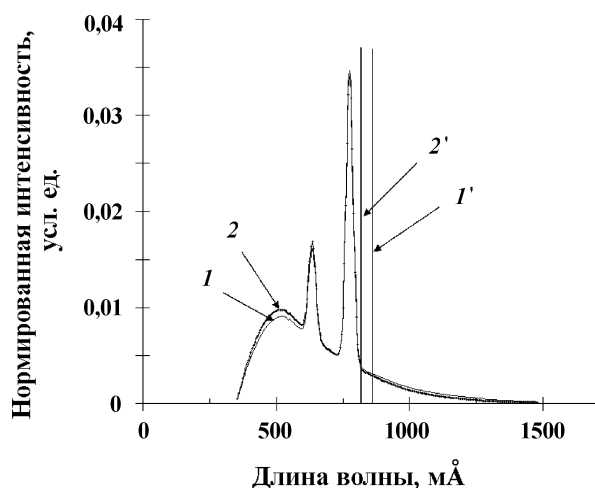


Рис. 1. Смешанный спектр испускания рентгеновской трубки (1) и эффективный спектр возбуждения никеля (2) в стандартном образце стали № 93, нормированные по интегральной интенсивности в рабочем диапазоне длин волн. Вертикальными линиями (1' и 2') указаны эффективные длины волн возбуждения никеля, рассчитанные в работе (см. пояснения в тексте)

Таблица 1

Результаты расчета эффективной длины волны тормозного спектра излучения рентгеновской трубки при возбуждении рентгеновской флуоресценции определяемых элементов стандартных образцов стали *

Элемент	Эффективная длина волны, мÅ		
	предложенный алгоритм	классический подход	
		Вариант "А"	Вариант "Б"
(относительное отклонение, %)			
Образец № 91			
Ni	1039	895 (-14)	905 (-13)
Fe	1178	1027 (-13)	1035 (-12)
Mn	1252	1103 (-12)	1112 (-11)
Cr	1336	1190 (-11)	1203 (-10)
Образец № 93			
Ni	1037	895 (-14)	905 (-13)
Fe	1176	1027 (-13)	1035 (-12)
Mn	1250	1103 (-12)	1112 (-11)
Cr	1334	1190 (-11)	1203 (-10)

*См. пояснения в тексте.

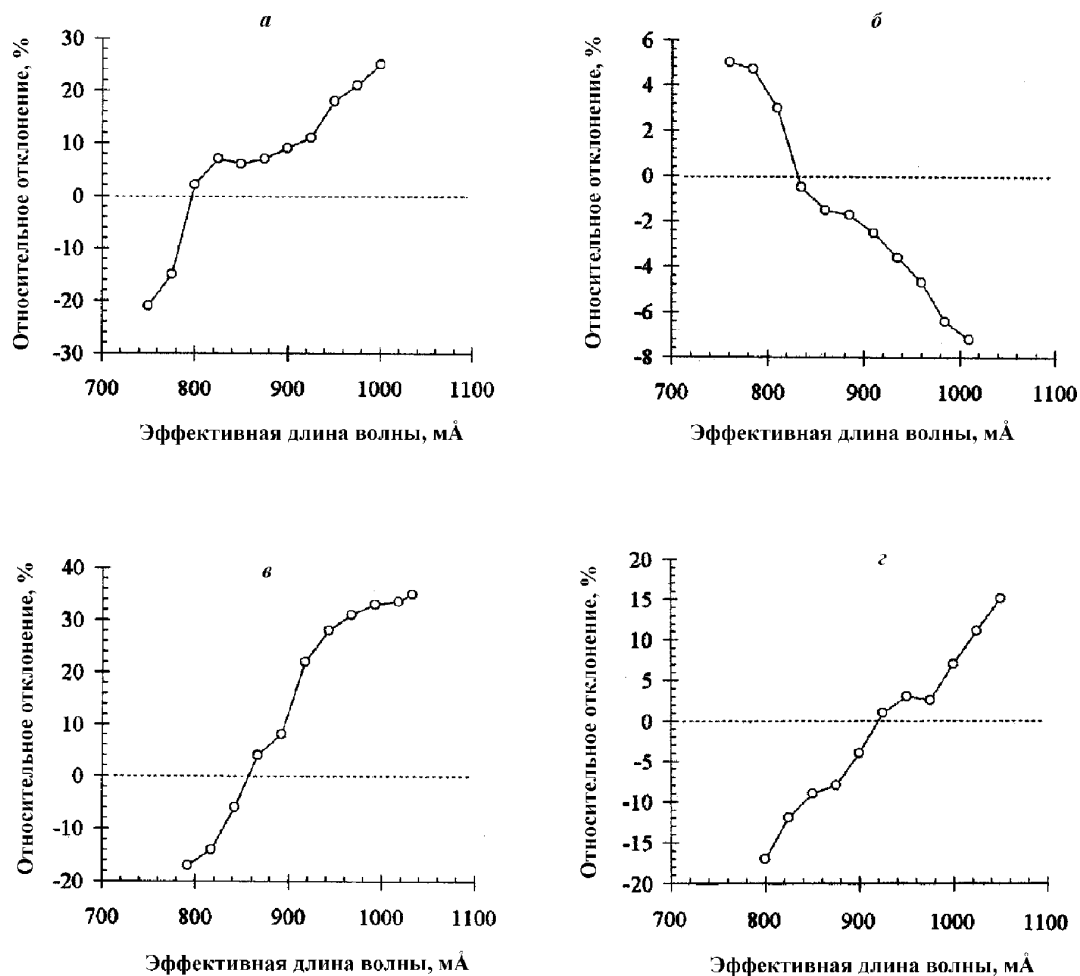


Рис. 2. Относительные отклонения от паспортных значений результатов БЭ РФ-определения никеля (а), железа (б), марганца (в) и хрома (г) в стандартном образце стали № 93 в зависимости от выбора эффективной длины волны возбуждения смешанным излучением рентгеновской трубки (численная оценка)

Т а б л и ц а 2

Результаты безэталонного рентгенофлуоресцентного анализа стандартных образцов стали

Элемент	Содержание, мас. % ($f = 3, p = 0,95$)			Относительное отклонение, %	
	паспорт	расчет (1 вариант)	расчет (2 вариант)	расчет (1 вариант)	расчет (2 вариант)
образец стали № 91					
Ni	9,1 ± 0,1	9,9 ± 0,5	9,2 ± 0,4	+9	+1
Mn	0,67 ± 0,02	0,53 ± 0,08	0,59 ± 0,03	-21	-12
Cr	18,0 ± 0,2	15,8 ± 0,6	18,1 ± 0,4	-12	+0,6
образец стали № 93					
Ni	11,1 ± 0,1	12,5 ± 0,4	11,2 ± 0,2	+13	+0,9
Mn	0,36 ± 0,04	0,22 ± 0,06	0,27 ± 0,05	-39	-25
Cr	14,2 ± 0,1	12,9 ± 0,4	14,3 ± 0,3	-9	+0,7

каждого элемента зависит от правильности определения всех присутствующих компонентов. Поэтому неудачный выбор ЭДВ лишь для одного элемента может заметно исказить весь состав. На рис. 2 представлены результаты численной оценки правильности БЭ РФА СО стали № 93 в зависимости от выбора значения ЭДВ смешанного спектра испускания РТ. В ряде случаев смещение ЭДВ всего на 50 мÅ может приводить к изменению рассчитанных содержаний на 5–15%. Дополнительную погрешность вносит применение универсального виртуального спектра возбуждения, рассчитанного, например, по

формуле Крамерса (вариант 1), вместо реального спектра испускания РТ используемого спектрометра (вариант 2). Указанные спектры были использованы для проведения БЭ РФА СО стали. Правильность результатов анализа при вычислении ЭДВ спектра испускания конкретной РТ по алгоритму, предложенному в работе, заметно выше (табл. 2). Большое относительное отклонение рассчитанного содержания марганца от паспортного значения обусловлено заметным спектральным наложением аналитической линии MnK_{α} (2102 мÅ) и более интенсивной линии CrK_{β} (2085 мÅ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., 1969.
2. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск, 1994.
3. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск, 1984.
4. Еритенко А.Н., Цветянский А.Л., Титоренко А.В. // Завод. лаб. 1986. 52. № 8. С. 21.
5. Белов В.Т., Кохманьский С.С. // Завод. лаб. 1980. 46. № 12. С. 1112.
6. Szaloki I., Torok S.B., Ro C.-U. et al. // Anal. Chem. 2000. 72. P. 211R.
7. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М., 1982.

Поступила в редакцию 23.06.2005

A NEW APPROACH TO DETERMINATION OF THE EFFICIENT WAVELENGTH OF EXCITATION SPECTRUM UPON THE STANDARDLESS X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF HOMOGENEOUS MULTICOMPONENT SUBJECT

K.V. Oskolok, O.V. Monogarova

(Division of Analytical Chemistry)

The simple algorithm of calculation of an efficient wavelength of X-ray tube polychromatic emission spectrum during excitation of X-ray fluorescence of homogeneous sample was developed. This approach can be applied if characteristic X-ray signal of all constituent chemical elements give rise in working wavelength range of used spectrometer. The technique adequacy was tested during standardless X-ray fluorescence analysis of several steel samples by fundamental parameter method.