

УДК 539.14, 543.4

## Комптоновское рассеянное излучение в рентгеновском анализе вещества

П. М. Косьянов

*Описано новое направление количественного рентгеновского анализа вещества, интегрирующее рентгенофлуоресцентные и рентгенофазовые методы. Для определения концентрации определяемого элемента в качестве аналитического параметра берется отношение интенсивности характеристического излучения определяемого элемента к интенсивности некогерентно рассеянного (по Комптону) первичного излучения. Для определения концентрации определяемой фазы в качестве аналитического параметра берется также отношение интенсивности фазы определяемого компонента пробы к интенсивности некогерентно рассеянного (по Комптону) этой же пробой первичного излучения.*

PACS: 78.70.-q

*Ключевые слова:* рентгенофлуоресцентный анализ, дополнительный поглотитель, рентгенофазовый анализ, матричный эффект.

### Введение

Непрерывное совершенствование технологий получения самых разнообразных материалов и интенсификация производственных процессов обуславливают необходимость разработки высокоскоростных и высокоточных методов контроля химического состава перерабатываемой продукции.

Особый интерес в этом плане представляют различные рентгенофизические методы анализа. Быстрота, простота и возможность осуществления анализа без непосредственного контакта с образцом выгодно отличают их от традиционных методов аналитической химии.

Флуоресцентный рентгенорадиометрический метод (РРМ) является разновидностью рентгеноспектрального анализа (РСА). Отличительной особенностью РРМ является возбуждение *K*- или *L*-серии рентгеновских спектров атомов ионизирующим излучением радионуклида. Выделение аналитической линии из вторичного спектра осуществляется без его разложения на кристалл-анализаторе. Поэтому аппаратура РРМ-метода отличается компактностью и простотой обслуживания [1, 2].

Для флуоресцентного РСА характерны те же закономерности, что и для рентгенорадиометрического анализа. Он основывается на возбуждении

флуоресцентного (вторичного) излучения анализируемого вещества первичным рентгеновским излучением. В отличие от РРМ-метода, возбуждение *K*- или *L*-серии рентгеновских спектров атомов осуществляется тормозным рентгеновским излучением и характеристическим излучением вещества анода рентгеновской трубки [2, 3].

Выделение аналитической линии из вторичного спектра осуществляется как с разложением на кристалл-анализаторе, так и без его разложения. И методы РСА, и методы РРМ относятся к так называемому рентгенофлуоресцентному анализу (РФА). Поэтому они в дальнейшем, если не требуется какой-либо детализации, будут обозначаться как методы РФА.

Дальнейшее развитие РФА связано как с совершенствованием метрологических параметров спектрометров и разработкой высокоэффективных детекторов, так и с совершенствованием уже существующих и/или разработкой новых способов учета влияния химического состава вещества на результаты анализа, являющегося основным источником систематической погрешности РФА (матричный эффект). В ряде случаев влияние матричного эффекта настолько существенно, что проведение анализа с необходимой точностью не представляется возможным. Так, при анализе проб с сильно меняющимся химическим составом, например, минерального сырья, промышленных отходов, промпродуктов, концентратов и т. п. относительная погрешность анализа сопутствующих элементов может достигать десятков и даже сотен процентов [2].

При поиске, разведке и разработке месторождений нефти и газа актуальнейшей проблемой является повышение степени извлечения полезной

---

**Косьянов Петр Михайлович**, профессор.  
Нижевартовский государственный гуманитарный университет.  
Россия, 628605, Нижневартовск, ул. Ленина, 56.  
Тел./факс: (3466) 44-39-50, (3466) 45-18-05.  
E-mail: nggu@wsmail.ru

Статья поступила в редакцию 15 августа 2011 г.

© Косьянов П. М., 2012

информации из геологических, геофизических и геохимических данных исследований минерального сырья, горных пород и почв. Эта задача решается различными методами, среди которых большее развитие получили рентгенографические благодаря относительной простоте, высокой точности и объективности анализа. Но при применении дифракционного рентгенофазового анализа (РФЗА) возникает та же проблема — влияние минералогического состава пробы на результаты анализа, т. е. матричный эффект [4]. Таким образом, учет матричного эффекта является важнейшей задачей и для РФА, и для РФЗА.

В данной работе автором показано новое направление рентгенофизического анализа, интегрирующее рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный методы анализа с использованием некогерентно рассеянного комптоновского излучения. Для выявления сущности этого направления в статье предварительно проанализированы особенности существующих методов рентгенофизического анализа.

### Рентгеновский флуоресцентный анализ

Как уже говорилось ранее, главная проблема, с которой приходится сталкиваться при использовании рентгенофлуоресцентных методов, — это зависимость результатов определения от химического состава пробы.

Наибольшее распространение среди известных инструментальных методов учета матричного эффекта при РРМ получил способ спектральных отношений, впервые предложенный В. А. Мейером и В. С. Нахабцевым для анализа тяжелых элементов. По сути, это модификация метода стандарфона, предложенного Андерманом и Кемпом для рентгеноспектрального анализа. В качестве аналитического параметра в данном методе используется отношение интенсивностей характеристического излучения определяемого элемента и некогерентно рассеянного пробой первичного излучения [5, 6].

Исследованиям по использованию способа спектральных отношений посвящено множество работ [7—12], однако проблема учета матричного эффекта решена не полностью.

Для пояснения сущности предложенного способа анализа предварительно рассмотрим более детально способ спектральных отношений.

Плотность потока характеристического излучения  $J_i$ , возникающего при облучении анализируемой пробы параллельным монохроматическим пучком рентгеновского или  $\gamma$ -излучения с интенсивностью  $J_0$  и с энергией (кванта излучения) выше энергии  $K$ -края поглощения анализируемого элемента, описывается следующим выражением [8]:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m \frac{C}{\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi} \times (1 - \exp[-(\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi) m]), \quad (1)$$

где  $R$  — расстояние от поверхности пробы до детектора;

$S$  — площадь исследуемой пробы;

$\eta$  — коэффициент выхода флуоресценции;

$p_k$  — вероятность перехода атома, возбужденного на  $K$ -уровень, с испусканием характеристического излучения  $i$ -линии;

$S_K$  — величина  $K$ - или  $L$ -скачка поглощения анализируемого элемента;

$\tau_m$  — массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения первичного излучения определяемого элемента;

$\mu_i$  и  $\mu_0$  — массовые коэффициенты поглощения характеристического и первичного излучений исследуемой пробы, соответственно;

$m$  — поверхностная плотность пробы;

$\varphi, \psi$  — углы скольжения к поверхности пробы характеристического и первичного излучений, соответственно;

$C$  — массовая концентрация анализируемого элемента.

С увеличением энергии фотонов  $E$  эффективность возбуждения флуоресцентного излучения резко уменьшается, так как массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения  $\tau_m$  пропорционален  $E^{-p}$ , где  $p \approx 3$  в области энергий до 100—120 кэВ.

В зависимости от значений поверхностной плотности различают методики измерений в тонких и насыщенных слоях. Для тонких слоев поверхностная плотность настолько мала, что выполняется неравенство

$$(\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi) m \ll 1$$

и можно применить приближенную формулу  $e^{-x} \approx 1 - x$ . Тогда выражение (1) примет вид:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m C m. \quad (2)$$

Из этого выражения видно, что при постоянной поверхностной плотности имеет место прямая пропорциональность между потоком характеристического излучения и концентрацией анализируемого элемента. Однако реализация этого метода в приборах экспресс-анализа затруднена в связи с необходимостью приготовления очень тонких слоев, особенно при анализе элементов с  $Z < 35$ —40,

когда поверхностная плотность должна быть меньше 5 мг/см<sup>2</sup>.

Методика анализа в насыщенных слоях предусматривает проведение измерений, когда поверхностная плотность пробы достаточно велика и выполняется неравенство  $\exp[-(\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi)m] \ll 1$ . Тогда выражение (1) принимает следующий вид:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m \frac{C}{\mu_i / \sin \varphi + \mu_0 / \sin \psi}. \quad (3)$$

Знаменатель в общем случае зависит от концентрации анализируемого элемента, причем зависимость интенсивности потока  $J_i$  от концентрации анализируемого элемента нелинейна. Поэтому на практике обработка результатов измерений проводится графически на основании градуировочной зависимости  $J_i = f(C_{эм})$ , построенной по образцовым эталонным пробам с известным содержанием анализируемого элемента.

Значения массовых коэффициентов поглощения  $\mu_i$  и  $\mu_0$  также зависят от вещественного состава наполнителя. Поэтому методика анализа в насыщенных слоях по измерению интенсивности аналитической линии определяемого элемента обеспечивает достаточно высокую точность анализа лишь в том случае, когда вещественный состав наполнителя изменяется незначительно.

Преобразуем выражение (3) с учетом аддитивности массовых коэффициентов поглощения:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m \times \frac{C}{[\mu_{ia} C + \mu_{iM} (1 - C)] / \sin \varphi + [\mu_{0a} C + \mu_{0M} (1 - C)] / \sin \psi}, \quad (4)$$

где  $\mu_{ia}$  и  $\mu_{iM}$  — массовые коэффициенты поглощения характеристического излучения анализируемым элементом и наполнителем пробы, соответственно;

$\mu_{0a}$  и  $\mu_{0M}$  — массовые коэффициенты поглощения первичного излучения анализируемым элементом и наполнителем пробы, соответственно.

С учетом пропорциональности массового коэффициента поглощения величине  $E^{-3}$  имеем следующие соотношения:

$$\mu_{0a} / \mu_{ia} = S_k \cdot (E_i / E_0)^3, \quad (5)$$

$$\mu_{0M} / \mu_{iM} = (E_i / E_0)^3. \quad (6)$$

Теперь окончательно уравнение (4) можно записать в следующем виде:

$$J_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m \times \frac{C}{\mu_{0a} C \left[ \frac{(E_0 / E_i)^3}{S_k \sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right] + \mu_{0M} (1 - C) \left[ \frac{(E_0 / E_i)^3}{\sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right]}. \quad (7)$$

Преобразуем выражение (4) для интенсивности характеристического излучения, возникающего в "толстом" образце [3], к следующему виду:

$$J_i = K_i C_a / [(\mu_{0a} / \sin \psi + \mu_{ia} / \sin \varphi) C_a + (\mu_{0M} / \sin \psi + \mu_{iM} / \sin \varphi) C_M], \quad (8)$$

где  $K_i = \frac{J_0}{4\pi R^2} \eta S \frac{S_K - 1}{S_K} p_k \tau_m$  — коэффициент пропорциональности, не зависящий от химического состава пробы и геометрии измерения;

$C_a$  и  $C_M$  — относительное содержание определяемого элемента и элементов наполнителя пробы (ясно, что  $C_a + C_M = 1$ ).

Рассмотрим некогерентно рассеянное по Комptonу первичное излучение, массовый коэффициент рассеяния которого слабо зависит от эффективного атомного номера наполнителя [8]. Это объясняется тем, что при некогерентном рассеянии фотон взаимодействует с отдельными электронами, число которых в единице массы равно  $N_A \cdot Z/A$ , где  $N_A$  — число Авогадро,  $Z$  — порядковый номер элемента,  $A$  — атомная масса. Другими словами, массовый коэффициент рассеяния практически не меняется для различных элементов.

Аналогично соотношению (8), выражение для интенсивности  $J_2$  некогерентно рассеянного от пробы первичного излучения можно записать в виде [9]:

$$J_2 = K_2 / [(\mu_{0a} / \sin \psi + \mu_{2a} / \sin \varphi) C_a + (\mu_{0M} / \sin \psi + \mu_{2M} / \sin \varphi) C_M], \quad (9)$$

где  $K_2 = \frac{J_0}{4\pi R^2} \sigma S \alpha$  — коэффициент пропорциональности, не зависящий от химического состава пробы и геометрии измерения;

$\sigma$  — массовый коэффициент некогерентного рассеяния первичного излучения в пробе;

$\alpha$  — коэффициент анизотропии углового распределения некогерентно рассеянного излучения;

$\mu_{2a}$  и  $\mu_{2M}$  — массовые коэффициенты поглощения рассеянного излучения, соответственно, в определяемом элементе и наполнителе.

Выражение для аналитического параметра в способе спектральных отношений будет иметь вид:

$$\eta = \frac{J_1}{J_2} = \frac{K_i C_a / [(\mu_{0a} / \sin \psi + \mu_{ia} / \sin \varphi) C_a + (\mu_{0M} / \sin \psi + \mu_{iM} / \sin \varphi) C_M]}{K_2 / [(\mu_{0a} / \sin \psi + \mu_{2a} / \sin \varphi) C_a + (\mu_{0M} / \sin \psi + \mu_{2M} / \sin \varphi) C_M]} \quad (10)$$

С использованием соотношений (5) и (6), а также с учетом приближительных равенств  $\mu_{0a} \approx \mu_{2a}$  и  $\mu_{0M} \approx \mu_{2M}$  выражению (10) можно придать вид:

$$\eta = \frac{K_i}{K_2} \frac{[\mu_{0a} C_a (1 / \sin \varphi + 1 / \sin \psi) + \mu_{0M} C_M (1 / \sin \varphi + 1 / \sin \psi)] C_a}{\mu_{0a} C_a [(E_0 / E_i)^3 / (S_k \sin \varphi) + 1 / \sin \psi] + \mu_{0M} C_M [(E_0 / E_i)^3 / \sin \varphi + 1 / \sin \psi]}, \quad (11)$$

где  $E_i$  и  $E_0$  — энергии характеристического и некогерентно рассеянного излучений.

Полученное выражение определяет зависимость отношения интенсивностей характеристического и рассеянного излучений для метода спектральных отношений от массового коэффициента поглощения пробы при выбранной энергии первичного излучения.

Из выражения (11) следует, что метод спектральных отношений при анализе элементов средней группы периодической таблицы устраняет влияние вещественного состава наполнителя весьма эффективно только в области малых  $C_a \approx 0$  или больших концентраций  $C_a \approx 1$  определяемого элемента, когда можно пренебречь, соответственно, первыми или вторыми слагаемыми числителя и знаменателя. В остальной же области концентраций для элементов средней группы периодической таблицы зависимость результатов анализа от изменения матрицы сохраняется.

### Рентгеновский флуоресцентный анализ с использованием дополнительного поглотителя

Как видно из выражения (11), аналитический параметр  $\eta$  (для проб равной концентрации опре-

деляемого элемента  $C_a = \text{const}$ , но с различными химическими составами и значениями  $\mu_M$ ) нелинейно убывает с ростом массового коэффициента поглощения первичного излучения в наполнителе пробы при выбранной энергии первичного излучения (рис. 1). Это подтверждается также экспериментальными данными.

Группе авторов из Узбекистана (ИЯФ и филиал ВНИИТС) принадлежит идея нового способа учета матричного эффекта на базе использования вспомогательного поглотителя из анализируемого вещества при РРМ [13].

Сущность способа в предлагаемом варианте рентгенорадиометрического анализа состоит в следующем.

Для компенсации неодинакового изменения  $J_1$  и  $J_2$  в выражении (11) при изменении состава наполнителя пробы в схему измерения спектральных отношений вводится вспомогательный поглотитель, приготовленный из анализируемого вещества с некоторой поверхностной плотностью  $d$ , который устанавливают на пути рассеянного излучения между образцом и детектором при регистрации  $J_2$  (рис. 2) [13—15].

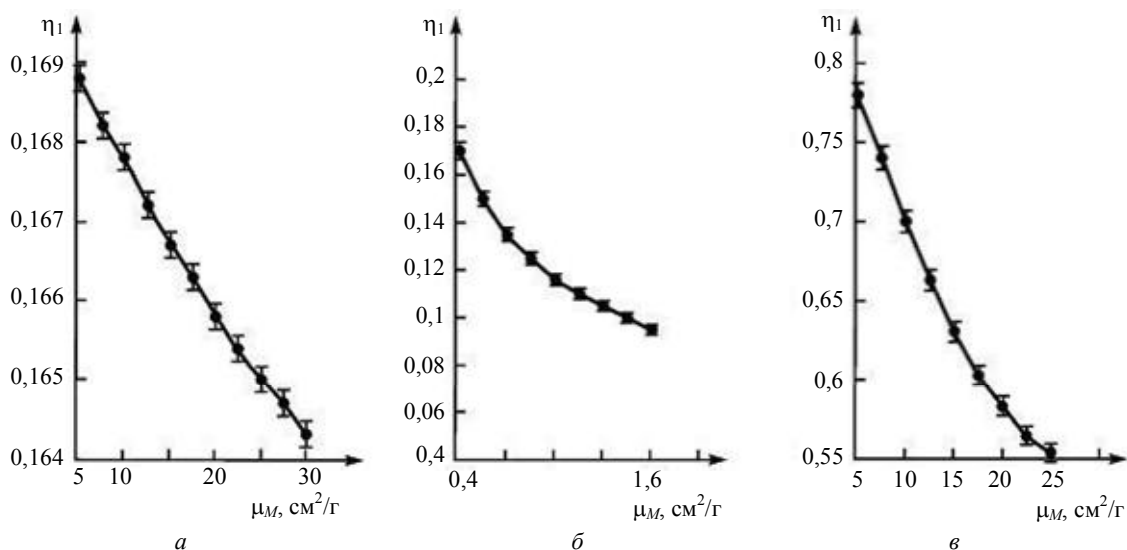


Рис. 1. Зависимость безразмерного аналитического параметра  $\eta$  от массового коэффициента поглощения наполнителя пробы  $\mu_M$  при определении  $W$  в  $W$ -концентрах на источнике  $^{109}\text{Cd}$  (а);  $\text{Mo}$  в  $\text{Mo}$ -концентрах на источнике  $^{241}\text{Am}$  (б);  $\text{Co}$  в  $\text{Co}$ -промпродуктах на источнике  $^{238}\text{Pu}$  (в)

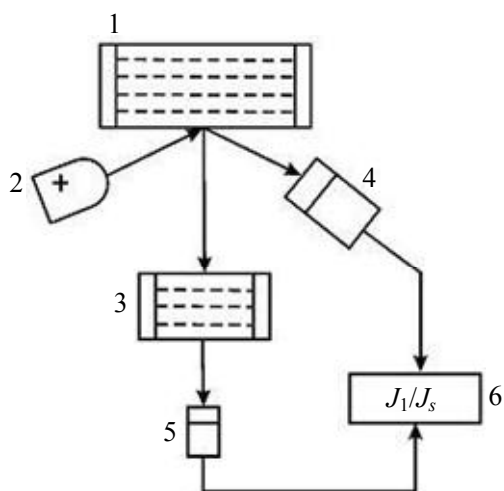


Рис. 2. Схема измерения с использованием дополнительного поглотителя:

1 — образец; 2 — источник излучения; 3 — поглотитель из анализируемого вещества; 4 — детектор излучения; 5 — детектор излучения; 6 — блок регистрации

В этом случае выражение для аналитического сигнала имеет вид:

$$\eta_1 = J_1 / J_2 \exp[-(\mu_{2a}C_a + \mu_{2M}C_M)d], \quad (12)$$

где  $d$  — поверхностная плотность поглотителя,  $\text{г/см}^2$ .

При определенных условиях неодинаковые изменения  $J_1$  и  $J_2$  при вариациях поглощательной способности наполнителя могут быть частично или полностью скомпенсированы экспоненциальным членом этой функции. Здесь учет матричного эффекта происходит с достаточной эффективностью, так как величины  $\mu_{эфф}$  и  $d$ , относящиеся к поглотителю, как видно из формулы (12), входят в показатель степени экспоненциального члена. Последний при найденных оптимальных условиях "компенсирует" дополнительное приращение  $J_2$ , обусловленное множителем  $(E_0/E_i)^3$ .

На рис. 3 приведены зависимости, иллюстрирующие степень учета матричного эффекта предлагаемым способом (кривая 1) и способом стандарта-фона (кривая 2).

$$\eta_1 = \frac{J_1}{J_2} = \frac{K_i}{K_2} \frac{[\mu_{0a}C_a(1/\sin\phi + 1/\sin\psi) + \mu_{0M}C_M(1/\sin\phi + 1/\sin\psi)]C_a}{\mu_{0a}C_a[(E_0/E_i)^3 / (S_k \sin\phi) + 1/\sin\psi] + \mu_{0M}C_M[(E_0/E_i)^3 / \sin\phi + 1/\sin\psi]} \times \exp[(\mu_{0a}C_a + \mu_{0M}C_M)d]. \quad (15)$$

Как следует из выражения (15), аналитический параметр  $\eta_1$  как функция от переменной величины  $\mu_{0M}$  (т. е. при фиксированных значениях  $C_a$ ,  $C_M$  и при выбранной энергии первичного излуче-

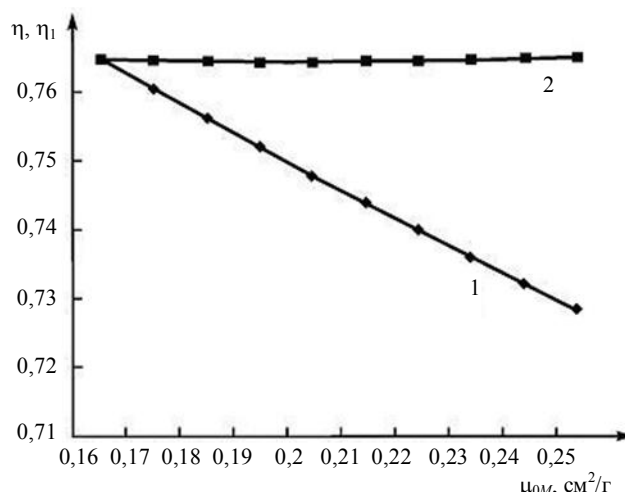


Рис. 3. Зависимости аналитических параметров  $\eta$  от поглощательной способности наполнителей (значения параметров проинормированы относительно друг друга):

1 — способ стандарта-фона,  $\eta(\mu_{0M})$ ; 2 — предлагаемый способ,  $\eta_1(\mu_{0M})$

Расчеты выполнены по формулам (11) и (12) для измерений, выполненных при условиях:  $Z_a = 74$ ,  $Z_M = 15-25$ ,  $C_a = C_M = 0,5$  (отн. ед.),  $\phi = 90^\circ$ ,  $\psi = 45^\circ$ ,  $E_i = 60$  кэВ (Wк) и  $E_0 = 100$  кэВ (максимум некогерентно рассеянного излучения радионуклида Se),  $d = 1,2$   $\text{г/см}^2$  [16].

Относительные отклонения значений аналитического сигнала по предлагаемому способу и по способу стандарта-фона составили 0,2 и 7,0 %, соответственно.

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

ния) имеет вид кривой с минимумом, зависящим от поверхностной плотности поглотителя  $d$  (рис. 4). Данный факт подтверждается экспериментальными данными.

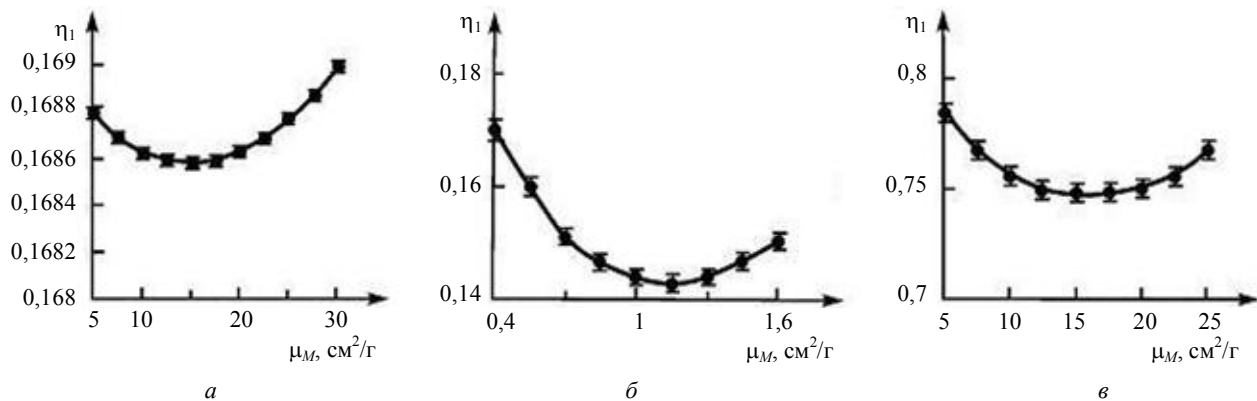


Рис. 4. Зависимость безразмерного аналитического параметра  $\eta_1$  от массового коэффициента поглощения наполнителя пробы  $\mu_M$  при определении  $W$  в  $W$ -отходах на источнике  $^{109}\text{Cd}$  (а);  $M_0$  в  $M_0$ -концентраатах на источнике  $^{241}\text{Am}$  (б);  $S_0$  в  $S_0$ -промпродуктах на источнике  $^{238}\text{Pu}$  (в) (значения параметров  $\eta_1$  пронормированы относительно параметров  $\eta$ )

Главным недостатком исследуемого способа была необходимость подбора поверхностной плотности поглотителя опытным путем для каждого конкретного случая.

Проблема здесь заключалась в том, что для каждой конкретной пробы с неизвестным значением коэффициента поглощения  $\mu_{0M}$  приходилось подбирать опытным путем поверхностную плотность поглотителя  $d$ , соответствующую минимуму аналитического параметра, сменой нескольких поглотителей с различной поверхностной плотностью.

Для устранения этого недостатка, снижающего быстроту и точность способа, автором данной работы найдена возможность предварительного расчета для каждой конкретной пробы точного значения поверхностной плотности поглотителя, соответствующего наиболее полному учету матричного эффекта [16—18].

Как уже говорилось, наиболее полный учет матричного эффекта происходит в области минимума аналитического параметра  $\eta_1$ . Взяв производную от  $\eta_1$  по  $\mu_M$  при фиксированных прочих параметрах и приравняв ее нулю, после определенных преобразований можно выразить поверхностную плотность  $d$  как функцию от интенсивностей аналитической линии определяемого элемента  $J_i$  и некогерентно рассеянного первичного излучения  $J_2$  в прямом измерении:

$$d = \frac{J_1 J_2}{K_1 K_2} \mu_{0a} (1/\sin \varphi + 1/\sin \psi) (E_0/E_i)^3 \times (1 - 1/S_{k,L}) / \sin \varphi. \quad (16)$$

Так как при взятии производной величина  $d$  также фиксировалась, то предполагалось использование одного поглотителя для проб в интервале изменения коэффициентов поглощения от минимального до максимального. Как видно из послед-

него выражения, для любой пробы можно рассчитать оптимальное значение поверхностной толщины поглотителя  $d$ , соответствующее максимальному учету матричного эффекта в рассматриваемом интервале, полагая, что проба находится в середине интервала изменения поглотительной способности проб.

Но внутри выбранного интервала изменения  $\mu_{0M}$  величина аналитического параметра  $\eta_1$  пусть незначительно, но изменяется. Автору удалось получить выражение, позволяющее определять такую величину поверхностной плотности поглотителя для любой неизвестной пробы, которая дает постоянную величину аналитического параметра  $\eta_1(\mu_{0M}) = \text{const}$  [2, 19—21]. В этом случае  $d$  является переменной величиной внутри рассматриваемого интервала.

Представив аналитический параметр в виде:

$$\eta_1 = \eta \exp[(\eta_{2a} C_a + \mu_{2M} C_M) d], \quad (17)$$

фиксируя  $\eta_1 = \eta_0$  (где  $\eta_0 = \eta(\mu_{0M \min})$ ), а также учитывая приблизительные равенства  $\mu_{2a} \approx \mu_{0a}$  и  $\mu_{2M} \approx \mu_{0M}$ , можно выразить  $d$  следующим образом:

$$d = \frac{\ln\left(\frac{\eta_0}{\eta}\right)}{\mu_{0a} C_a + \mu_{0M} C_M}. \quad (18)$$

Полученное выражение позволяет без выполнения измерений вывести формулы для расчета значений поверхностной плотности поглотителя и для эталонов, и для неизвестных проб по прямым измерениям без поглотителя. В первом случае в уравнение (18) необходимо подставить выражение (11) для аналитического параметра  $\eta$  в способе стандарта-фона. Во втором случае, используя вы-

ражение (9) с учетом  $\mu_{2a} \approx \mu_{0a}$  и  $\mu_{2M} \approx \mu_{0M}$ , получим:

$$J_p = \frac{K_p}{\left(\frac{1}{\sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi}\right)} \frac{1}{(C_a \mu_{0a} + C_M \mu_{0M})}. \quad (19)$$

Из (18) и (19) окончательно для  $d$  получаем следующее выражение:

$$d = \frac{\ln\left(\frac{\eta_0}{\eta}\right)}{K_p} J_p \left(\frac{1}{\sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi}\right). \quad (20)$$

Полученное выражение позволяет для любой пробы по измеренным интенсивностям характеристического  $J_i$  и некогерентно рассеянного  $J_p$  излучений рассчитать точное значение поверхностной плотности поглотителя, при использовании которого происходит полный учет матричного эффекта. Аналитический параметр для различных проб с постоянным содержанием определяемого элемента, но изменяющейся поглотительной способностью в этом случае является постоянной величиной.

На рис. 5 показаны зависимости аналитических параметров от поглотительной способности наполнителя проб для различных способов, на примере определения Mo в Mo-концентрах на источнике  $^{241}\text{Am}$  ( $E_i = 17,5$  кэВ,  $E_0 = 62$  кэВ,  $C_a = 0,3$ ,  $\mu_{0a} = 4,3$  см<sup>2</sup>/г,  $\mu_{0M} = 0,4$ — $1,6$  см<sup>2</sup>/г).

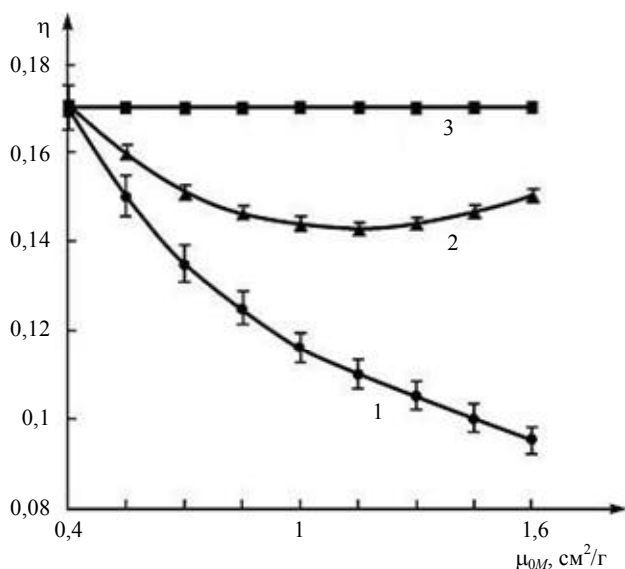


Рис. 5. Зависимости аналитических параметров  $\eta$  от  $\mu_{0M}$ : 1 — для способа стандарта-фона; 2 — для способа с одним поглотителем для всех проб, всего интервала изменения  $\mu_{0M}$ ; 3 — для способа с индивидуальным поглотителем для каждой пробы при  $m = 1$

Как видно из выражений и рисунка, систематическая погрешность при использовании поглотителей

для проб со значениями поверхностной плотности, рассчитанными по выражению (20), равна нулю. Зависимость  $\eta(\mu_{0M}) = \eta_0$  является прямой.

Из вышесказанного следует, что наиболее просто рассматриваемый способ реализуется для энергодисперсионных методов РФА, характеризующихся высоким энергетическим разрешением спектрометрической аппаратуры. В качестве детекторов в этом случае используются полупроводниковые детекторы, в основном, кремний-литиевые, позволяющие эффективно разрешать характеристические линии различных элементов, линии когерентного и некогерентного рассеяния первичного излучения.

### Рентгеновский фазовый анализ

В основе всех методов количественного фазового анализа лежит следующее фундаментальное уравнение [4]:

$$I_i = K_i \frac{x_i}{\rho_i \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^*}, \quad (21)$$

где  $I_i$  — интенсивность некоторого выбранного рефлекса фазы  $i$ ;

$K_i$  — экспериментальная постоянная, зависящая от энергии первичного пучка, структуры анализируемой фазы, индексов ( $hkl$ ) и условий съемки;

$\mu_i^*$  — массовый коэффициент поглощения фазой  $i$  первичного излучения;

$x_i$  — содержание (массовая доля) фазы  $i$  в пробе;

$\rho_i$  — плотность фазы  $i$ .

Массовый коэффициент поглощения не зависит от агрегатного состояния вещества.

При выводе формулы (21) предполагалось, что дифракция происходит от поверхности плоского образца (съемка на отражение), который представляет собой однородную смесь  $n$  компонентов, причем толщина образца бесконечна.

При использовании энергодисперсионного детектора снимаемый спектр, кроме дифракционных пиков, представляющих когерентно рассеянное пробой первичное монохроматическое излучение, включает также пики характеристического излучения элементов пробы, возбуждаемых первичным излучением, и некогерентно рассеянное пробой первичное монохроматическое излучение. Причем когерентная составляющая состоит из рассеянного по Брэггу и рассеянного по Томсону первичного излучения, в то время как некогерентная составляющая — из рассеянного по Комптону

первичного излучения. Проведенные автором исследования показали существование определенной корреляции между интенсивностями вышеуказанных излучений.

Как показывает анализ выражений (21) и (9), интенсивность излучения определяемой фазы, как и интенсивность некогерентно рассеянного излучения, убывает с ростом поглощающей способности анализируемой пробы. При значительном росте массового коэффициента наполнителя пробы интенсивности могут уменьшаться в несколько раз, что приводит к относительной ошибке определения содержания того или иного компонента (при использовании интенсивности в качестве аналитического параметра) в несколько сот процентов. Опыт показывает, что интенсивности рефлекса анализируемой фазы и рассеянного излучения незначительно отличаются на всем рассматриваемом интервале изменения поглощающей способности наполнителя.

Для проб с постоянным содержанием определяемой фазы с ростом массового коэффициента поглощения наполнителя пробы интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучения убывают практически одинаково с ростом массового коэффициента поглощения. Следовательно, отношение вышеуказанных интенсивностей практически не зависит от матрицы пробы [2].

Так как при снятии дифрактограммы углы скольжения и отбора равны, то в рассматриваемом случае выражение (9) можно представить как:

$$I_p = K_p / [(\mu_{0a} + \mu_{2a})C_a + (\mu_{0M} + \mu_{2M})C_M], \quad (22)$$

а с учетом  $\mu_{0a} \approx \mu_{2a}$  и  $\mu_{0M} \approx \mu_{2M}$  получаем следующее равенство:

$$I_p = \frac{K_p}{\mu_{0a}C_a + \mu_{0M}C_M} = K_p \frac{1}{\sum_{i=1}^k \mu_{0i}C_i}, \quad (23)$$

где суммирование в  $\sum_{i=1}^k \mu_{0i}C_i$  ведется по числу элементов пробы  $k$ .

Как видно, полученное выражение аналогично выражению (21). Если в качестве аналитического параметра  $\eta$  взять отношение  $I_i / I_p$ , то с учетом того, что массовый коэффициент поглощения первичного излучения не зависит от агрегатного состояния вещества, т. е.  $\sum_{i=1}^k \mu_{0i}C_i = \rho_i \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^*$ , получим линейную зависимость аналитического параметра от содержания фазы  $i$  в пробе:

$$\eta = K_i x_i / K_p. \quad (24)$$

Здесь  $x_i$  — содержание измеряемой фазы.

Таким образом, можно утверждать, что предположение о том, что отношение  $I_i / I_p$  незначительно зависит от матрицы пробы и может использоваться как аналитический параметр, теоретически обоснованно. Данный теоретический вывод подтверждают и экспериментальные исследования [20—22].

### Возможности технической реализации

Техническая реализация предлагаемого способа в силу своей простоты легко осуществима на дифрактометрах с энергодисперсионными детекторами, которыми могут оснащаться современные дифрактометры. Например, автоматический дифрактометр нового поколения ДРОН-7 оснащен Si(Li)-детектором с термоэлектрическим Пельтье-охлаждением, энергетическое разрешение которого в диапазоне от 2 до 30 кэВ не превышает 300 эВ при эффективности не менее 98 %.

Сначала по стандартной схеме снимается дифрактограмма анализируемой пробы (например шлиф полевого шпата). Определяется точное положение наиболее интенсивной реплики определяемой фазы (например  $2\theta_{002} = 28,0^\circ$ ). Детектор устанавливается на данный угол дифракционного максимума измеряемой фазы, при этом одновременно регистрируются интенсивность излучения измеряемой фазы, интенсивность некогерентно рассеянного по Комптону первичного излучения и интенсивность характеристического излучения определяемого элемента (элементов) измеряемой фазы (в данном примере Na, что позволяет идентифицировать полевым шпат как альбит). Концентрацию определяемого элемента в анализируемой пробе устанавливают по отношению интенсивностей характеристического излучения определяемого элемента измеряемой фазы и некогерентно рассеянного (по Комптону) этой же пробой первичного излучения. Концентрацию определяемой фазы данного элемента в анализируемой пробе устанавливают по отношению интенсивностей когерентно рассеянного (по Брэггу) определяемой фазой первичного излучения и некогерентно рассеянного (по Комптону) этой же пробой первичного излучения.

Из вышесказанного следует, что в данном методе, существенно повышаются объем и качество получаемой информации. Одновременно определяют и содержание интересующей нас фазы, и содержание входящих в нее элементов, причем с устранением матричного эффекта, что позволяет наряду с повышением экспрессности повысить также точность определений. К примеру, матрица основных коллекторов Западной Сибири состоит из кварца, плагиоклазов (Ca—Na полевые шпаты), калиевых полевых шпатов. Но недостатком рентгеноструктурного анализа является невозможность



по репликам отличить эти компоненты. Поэтому в результатах они представляются вместе, а их разделение обычно проводят по соотношениям, определяемым при описании шлифов. В предлагаемом способе содержание плагиоклазов и калиевых полевых шпатов сравнительно легко определяется по измеренным содержаниям Ca, Na и K.

### Заключение

Описано новое направление количественного рентгеновского анализа вещества, интегрирующее рентгенофлуоресцентные и рентгенофазовые методы. Для определения концентрации определяемого элемента в качестве аналитического параметра берется отношение интенсивности характеристического излучения определяемого элемента к интенсивности некогерентно рассеянного (по Комптону) первичного излучения. Для определения концентрации определяемой фазы в качестве аналитического параметра берется отношение интенсивности фазы определяемого компонента пробы также к интенсивности некогерентно рассеянного (по Комптону) этой же пробой первичного излучения.

Предложенный способ защищен патентом Российской Федерации [23].

### Литература

1. Плотников Р. И., Пишеничный Г. А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. — М.: Атомиздат, 1973.
2. Косьянов П. М. Учет матричного эффекта при количественном рентгеновском анализе неорганических веществ. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2005.
3. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. — М.: Наука, 1969.
4. Герасимов В. Н., Доливо-Добровольская Е. М., Каменцев И. Е. и др. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. — Л.: Недра, 1975.
5. Anderman G., Kemp J. W. // Anal. Chem. 1958. V. 30. No. 8. P. 1306.
6. Мейер В. А., Нахабцев В. С. А. с. № 171482 // Бюллетень изобр., открытий и товарн. знаков. 1965. № 11. С. 52.
7. Конев А. В., Григорьев Э. В., Суховольская Н. Е. и др. // Ж. Аналит. химии. 1986. Т. 41. № 4. С. 597.

8. Мамиконян С. В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. — М.: Атомиздат, 1976.

9. Ленин С. С., Сериков И. В. Флуоресцентный рентгено-спектральный анализ геологических порошковых проб методом стандарта-фона с использованием некогерентного рассеяния// Сб. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. — Л.: Машиностроение, 1969.

10. Якубович А. Л. Рентгенорадиометрический метод элементного анализа// Сб. Аналитический контроль производства в цветной металлургии. — М., 1971.

11. Мейер В. А., Кудрявцев Ю. И., Нахабцев В. С. // Вестник ЛГУ. Серия "Геолог. и географ.". 1967. № 2. С. 73.

12. Якубович А. Л. и др. А. с. № 193139 I 01 N от 19.07.63.// Бюллетень изобретений, открытых и товарных знаков. 1967. № 6. С. 115.

13. Ким А. Ч., Фариков Э. Н. А. с. № 1040389. 1983.// Бюллетень открытия, изобретения. — М.: ВНИИПИ. 1983. № 33. С. 181.

14. Косьянов П. М., Ким А. Ч., Михридинов Р. М. Способ рентгенорадиометрического определения концентрации элемента в веществе. Пат. 4242, 29.11.1995// Бюллетень "Ахборотноми", 1997, № 1.

15. Косьянов П. М., Михридинов Р. М., Ким А. Ч., Блинков С. А. Разработка радиоизотопных методик и аппаратуры для анализа вольфрамовой и молибденовой продукции. Тез. I Респ. конф. "Радиоизотопы и их использование", Ташкент, 1995.

16. Косьянов П. М. Исследование и разработка способа учета матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном анализе вещества в продуктах вольфрамового и молибденового производства. Дис. ... канд. техн. наук, Ташкент, ИЯФ, 1998.

17. Косьянов П. М.// Контроль. Диагностика. 2001. № 7. С. 8.

18. Косьянов П. М. Пат. 2217733 РФ, МКИ G 01 N 23/223. Способ определения концентрации элемента в веществе сложного химического состава Заявл. 27.11.2003// Открытия. Изобретения. № 33.

19. Косьянов П. М. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. № 4. С. 15.

20. Косьянов П. М. Пат. 2255328 РФ, МКИ G 01 N 23/20. Способ определения концентрации фазы в веществе сложного химического состава Заявл. 10.06.2004// Открытия. Изобретения. 2005. № 18.

21. Косьянов П. М. Теория и методы количественного рентгеновского элементного и фазового анализа неорганических веществ с учетом матричного эффекта. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Челябинск, ЮУрГУ, 2006.

22. Косьянов П. М. // Контроль. Диагностика. № 2. 2007. С. 28.

23. Косьянов П. М. Пат. 2362149 РФ, МПК: G 01 N 23/20; G 01 N 23/223. Способ определения концентрации элемента и фазы, включающий данный элемент, в веществе сложного химического состава. Заявл. 09.01.2008// Открытия. Изобретения. 2009. № 20.

## Compton scattered radiation in the X-ray analysis of a substance

P. M. Kos'yanov

Nizhnevartovsk State Humanitarian University

56 Lenin str., Nizhnevartovsk, Russia

E-mail: nggu@wsmail.ru

*Developed is a new direction of the quantitative X-ray analysis of a substance by integration of fluorescent and diffractive methods.*

PACS: 78.70.-q

*Keywords:* quantitative X-ray fluorescent analysis, quantitative X-ray diffractive analysis, incoherently scattering compton radiation, additive absorber.

Bibliography — 23 references.

Received August 15, 2011