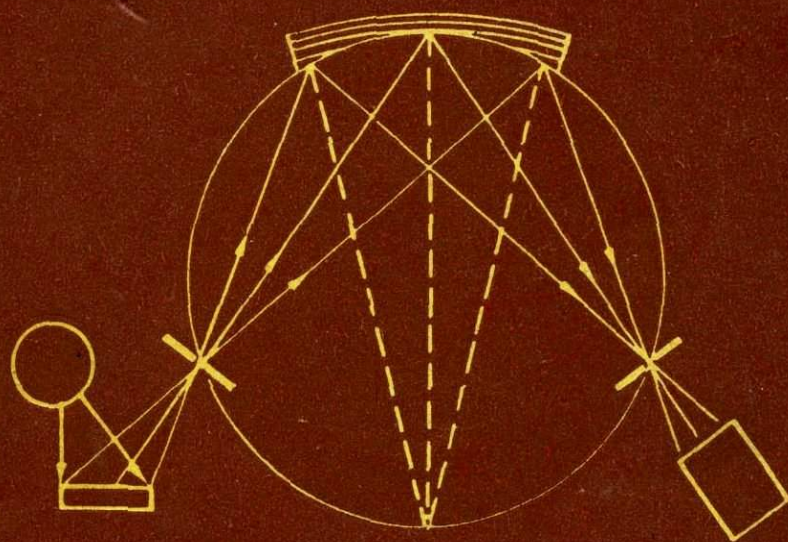


А.В. Бахтиаров

РЕНТГЕНО-
СПЕКТРАЛЬНЫЙ
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ
АНАЛИЗ

В ГЕОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ



Недра

А.В. Бахтиаров

.....

**РЕНТГЕНО-
СПЕКТРАЛЬНЫЙ
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ
АНАЛИЗ**

**В ГЕОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ**

4761



Ленинград
"Недра"
Ленинградское отделение
1985

Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. — Л.: Недра, 1985. 144с.

В книге излагаются физические основы и теория рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА), устройство и технические характеристики современной рентгеноспектральной аппаратуры. Подробно рассматривается методика анализа геологических и геохимических проб и его применение в геологии и геохимии, а также в смежных областях (обогащение, металлургия, цементная промышленность).

Основное внимание уделяется физическому толкованию рассматриваемых явлений, основных формул РСФА и результатов, следующих из этих формул. Методика РСФА рассмотрена с точки зрения применимости различных способов к решению конкретных геологических и геохимических задач.

Для инженерно-технических работников рентгеновских лабораторий, а также геологов, геохимиков и геофизиков, использующих РСФА в своей научной и производственной работе.

Табл. 6, ил. 64, прил. 4, список лит. 52 назв.

Рецензент — канд. техн. наук *И.В. Сериков* (ВСЕГЕИ).

Андрей Викторович Бахтиаров

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ В ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Редактор издательства *В.Г. Чирков*
Обложка художника *В.Т. Левченко*
Технический редактор *С.А. Кодаш*
Корректор *В.Н. Малахова*

ИБ № 4638

Подписано в печать 21.05.85. М-32194. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага офсетная. Набор выполнен на наборно-лithующей машине. Гарнитура "Пресс-Роман". Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,00. Усл. кр.-отл. 9,25. Уч.-изд. л. 9,87. Тираж 1950 экз. Заказ 1455/598. Цена 50 коп.

Ордена "Знак Почета" издательство "Недра", Ленинградское отделение.
193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 12.

Типография № 2 Ленинприздата 191104, Ленинград, Литейный пр., 55.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Из всех достижений эпохи великих физических открытий, происходивших на рубеже XIX и XX столетий, самое широкое применение получило открытие В.К. Рентгена (1895 г.). Изучение свойств рентгеновских лучей и явлений, сопровождающих их взаимодействие с веществом, имело непреходящее научное и практическое значение, а в отдельных случаях послужило основой для развития новых направлений науки и техники. Одной из таких отраслей был новый метод исследования элементного состава вещества – рентгеноспектральный анализ (РСА), первое практическое применение которого относится к 1922 г., когда в лаборатории выдающегося геохимика В.М. Гольдшмидта по первичным спектрам (возбужденным электронами) А. Хаддинг определил химический состав ряда минералов.

Следующим шагом в развитии РСА был опыт использования вторичного характеристического (флуоресцентного) излучения [Глокер Р., Шрайберг Х., 1928 г.], что ознаменовало рождение новой разновидности метода – рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА), техническая реализация которого оказалась значительно проще, а чувствительность на 1–2 порядка выше, чем у РСА по первичному спектру. Однако РСФА в течение долгого времени был достоянием только отдельных лабораторий и лишь после организации выпуска серийной аппаратуры (50-е годы) превратился в массовый вид анализа самых разнообразных материалов.

В лабораториях геологических институтов и производственных организаций РСФА в настоящее время стал одним из наиболее распространенных методов, теория и практика которого находится на самом современном уровне. Однако, поскольку специалистов по РСФА лишь в очень небольшом количестве готовят Ростовский, Иркутский и Ленинградский университеты, для его выполнения привлечены инженерно-технические

работники, обычно не имеющие специального образования (чаще всего инженеры-геофизики), которые осваивают метод самостоятельно с помощью литературы. Опубликованные в последние годы работы [1; 21] очень помогают в этом, но в них не всегда учитывается специфика РСФА при геолого-геохимических исследованиях.

В предлагаемой читателям книге сделана попытка обобщить опыт применения РСФА в геологических лабораториях. Основное внимание в ней уделено вопросам теории и методики РСФА при исследовании геолого-геохимических проб, недостаточно освещенным в имеющейся литературе, в особенности физическому толкованию процессов взаимодействия излучения с веществом и основных формул РСФА.

Автор глубоко благодарен Г.Д. Бахтиаровой за неоценимую помощь в работе над книгой и подготовку рукописи к изданию. Он искренне признателен также своим коллегам по работе В.А. Мейеру, А.Н. Жуковскому, Г.А. Иванюковичу, В.С. Нахабцеву и рецензенту И.В. Серикову, чьи советы и замечания содействовали написанию ряда разделов книги.

С благодарностью автор примет и все критические замечания и пожелания, которые он просит направлять по адресу: 193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 12, ЛО издательства "Недра".

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНАЯ АППАРАТУРА

Современный рентгеновский флуоресцентный спектрометр представляет собой сложный прибор (рис. 1.1), в котором производится селекция и регистрация вторичного характеристического излучения (рентгеновской флуоресценции) атомов, возбужденного в анализируемой пробе первичным излучением рентгеновской трубки или, реже, радиоактивного изотопа. Собственно спектрометром является его часть (ДА на рис. 1.1), в которой кроме детектирования производится разложение полихроматического вторичного спектра пробы и выделение из него флуоресцентного излучения определяемого элемента (аналитической линии).

Для разложения рентгеновского излучения в спектр используются два различных явления: дифракционное отражение монокристаллом излучения с определенной длиной волны и зависимость амплитуды электрических импульсов некоторых рентгеновских детекторов от энергии регистрируемого излучения. В первом случае принято говорить, что спектр разлагается по длинам волн (волновая дисперсия), во втором — по энергиям (энергетическая дисперсия).

Связь между энергией рентгеновского фотона (кванта) E и его длиной волны λ определяется соотношением

$$\lambda = c/\nu = hc/(h\nu) = hc/E, \quad (1.1)$$

где $c = 2,997925 \cdot 10^8$ м·с⁻¹ — скорость света в вакууме; ν — частота электромагнитного излучения фотона, с⁻¹; $h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка.

Подставляя значения h и c и учитывая, что 1 кэВ (килоэлектрон-вольт) = $1,602 \cdot 10^{-16}$ Дж, получаем соотношение

$$\lambda, \text{ нм} = 1,24/E, \text{ кэВ}.$$

Если длину волны выражать в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ м = 0,1 нм), то коэффициент в этой формуле равен 12,4 (точнее 12,3981 [8]).

Кристалл-дифракционный метод изучения рентгеновских спектров был реализован значительно раньше, когда регистрация излучения производилась с помощью фотопленки. С развитием техники измерений фоторегистрация была заменена более чувствительным и совершенным иони-

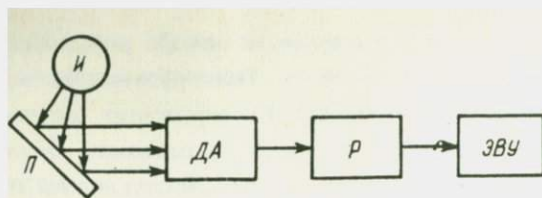


Рис. 1.1. Структурная схема рентгеновского флуоресцентного спектрометра.

И – источник первичного излучения; *П* – проба; *ДА* – детектор и анализатор спектра; *Р* – регистрирующее устройство; *ЭВУ* – электронно-вычислительное устройство.

зационным методом детектирования, а позднее также сцинтилляционным. Самостоятельное значение амплитудная селекция получила в связи с улучшением разрешающей способности пропорциональных и сцинтилляционных счетчиков, в особенности в связи с разработкой полупроводниковых детекторов рентгеновского излучения, обладающих высокой разрешающей способностью. В настоящее время в РСФА бескристалльные (энергодисперсионные) спектрометры, обладающие рядом достоинств, получают широкое распространение, но основным остается традиционное направление с использованием кристалл-дифракционных спектрометров, поскольку за ними остается преимущество по многим важным параметрам (прежде всего по избирательности и чувствительности).

Представляется, однако, целесообразным начать рассмотрение аппаратуры РСФА с энергодисперсионных спектрометров, поскольку они, помимо того что имеют самостоятельное значение, входят составной частью в любой кристалл-дифракционный аппарат.

1.1. ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННАЯ (БЕЗДИФРАКЦИОННАЯ) АППАРАТУРА

Этот тип аппаратуры называется также бескристалльным, а иногда бездисперсионным, что совсем неудачно (последний термин возник в результате применения одного из частных значений слова "дисперсия" – зависимость от λ). Кроме того, приборы с радиоизотопным возбуждением в отечественной литературе получили название рентгенорадиометрических, как и вся разновидность рентгенофлуоресцентного анализа [37].

Основной частью энергодисперсионного спектрометра, определяющей его важнейшие характеристики, является детектор, или счетчик, рентгеновского излучения. В настоящее время применяются в основном счетчики трех типов: пропорциональные, сцинтилляционные и полупроводниковые.

1.1.1. Устройство и принципы действия рентгеновских детекторов

Во всех методах детектирования используется ионизирующая способность рентгеновских фотонов, т.е. явление фотоэффекта, при котором фотон всю свою энергию передает одному из электронов атома (чаще всего внутреннему), при этом энергия фотона E расходуется на преодоление энергии связи q -электрона с атомом (E_q) и создание фотоэлектро-

на, обладающего кинетической энергией $E_{\text{фе}}$. После первичной ионизации атом преобразует энергию своего возбуждения E_q в энергию оже-электронов (безрадиационный переход атома) или в энергию собственного характеристического рентгеновского излучения (радиационный переход). Именно первичный фотоэлектрон и оже-электроны производят в счетчике действие, позволяющее обнаружить (детектировать) первичный фотон, а также определить его энергию, так как $E_{\text{фе}} + E_q = E$. В каждом счетчике в соответствии с его принципом действия происходит преобразование энергии вторичных электронов в электрический импульс; в результате в амплитудном спектре счетчика появляется соответствующий пик, который называется главным или основным. Амплитуда максимума этого пика пропорциональна полной энергии фотона E .

Если фотопоглощение регистрируемого фотона произошло на K -электроне одного из атомов, в рабочем объеме счетчика при последующем радиационном переходе этого атома образуется один из квантов его K -серии (с энергией $E_{K\alpha}^c$ или $E_{K\beta}^c$). Обладая большей, чем оже-электроны, проникающей способностью, этот квант может вылететь из счетчика и поглотиться вне рабочего объема. Тогда в электрический импульс счетчика будет преобразована только часть энергии регистрируемого фотона, равная $E - E_{K\alpha}^c$ или $E - E_{K\beta}^c$, и в амплитудном спектре образуются один или два соответствующих пика меньшей амплитуды, называемых пиками выхода (вылета) или пиками потерь. При поглощении рентгеновской флуоресценции счетчика в его рабочем объеме образуется импульс, соответствующий основному пику, так как происходит полное поглощение энергии E .

Пропорциональный счетчик представляет собой металлический баллон (корпус), заполненный инертным газом (обычно аргоном, криптоном или ксеноном), внутри которого натянута вольфрамовая нить, электрически изолированная от корпуса. Для пропускания регистрируемых фотонов в рабочий объем счетчика служит входное окно из материала, слабо поглощающего рентгеновское излучение (бериллий или лавсановая пленка). На нить подается высокое положительное напряжение (1,5–2,2 кВ), и она выполняет роль анода, катодом является заземленный корпус.

При фотопоглощении регистрируемого кванта в рабочем объеме образуются соответствующие фото- и оже-электроны, которые ионизируют атомы газа-наполнителя. Первоначальное число пар ион–свободный электрон зависит от энергии кванта E и средней энергии ионизации газа ξ . Например, при регистрации $\text{Fe } K\alpha$ -линии ($E = 6,4$ кэВ) в пропорциональном счетчике с аргоновым наполнителем ($\xi = 26$ эВ [28]) образуется 246 пар. Под действием приложенного к нити положительного напряжения образовавшиеся свободные электроны движутся к аноду, а ионы к катоду. Напряжение на нити выбирается таким образом, чтобы электрическое поле ускоряло электроны на расстоянии их свободного пробега в газе до энергии, большей ξ . Тогда начнется лавинная ионизация и каждый возникший при начальной ионизации электрон на пути к аноду образует N пар ион–свободный электрон, а число электронов, достигших анода–нити, увеличится в N раз. Величина N называется коэффициентом газового уси-

ления. В пропорциональных счетчиках $N = 10^3 \div 10^5$ и зависит от напряжения на нити, состава газа, давления в баллоне и конструкции счетчика. В процессе образования лавины через счетчик проходит импульс тока, а на нагрузочном сопротивлении (~ 1 ГОм), подключенном к нити, возникает импульс напряжения с амплитудой порядка 1 мВ, пропорциональной энергии регистрируемого фотона. Область напряжений, в которой выполняется последнее условие, называется пропорциональной, отсюда и название счетчика.

При дальнейшем увеличении напряжения на аноде газовое усиление возрастает и сначала нарушается пропорциональность амплитуды импульса и энергии фотона (область ограниченной пропорциональности), а затем лавинный разряд становится самостоятельным (любое начальное число пар ионов приводит к появлению лавины примерно 10^8 электронов на аноде) и на нагрузке счетчика возникают импульсы напряжения с одинаковой амплитудой порядка 1В независимо от энергии регистрируемого излучения. Газоразрядные счетчики, работающие в таком режиме, называются счетчиками Гейгера. В современной рентгеноспектральной аппаратуре они почти не применяются, так как не позволяют определить энергию рентгеновских квантов.

Область энергий, в которой может применяться пропорциональный счетчик, с коротковолновой стороны ограничена низкой поглощающей способностью газа-наполнителя, вследствие чего жесткие фотоны пронизывают счетчик, не поглощаясь в рабочем объеме. Для устранения нежелательного эффекта — появления мешающих импульсов малой амплитуды в результате поглощения жестких квантов в задней стенке счетчика — на этой стенке устанавливается выходное окно.

В мягкой области спектра препятствием является входное окно, которое отделяет газ-наполнитель от окружающей атмосферы. Вакуумплотный бериллий представляет собой подходящий материал при конструировании отпаянных пропорциональных счетчиков, в которых газ-наполнитель при давлении, близком к атмосферному, закачан в герметизированный рабочий объем. Однако бериллиевое окно обычной в таких счетчиках толщины (0,2 мм) пропускает всего около 10% РК α -излучения, а АК α -линию поглощает почти полностью (рис. 1.2). Поэтому при регистрации мягкого излучения легких элементов на пропорциональные счетчики ставятся тонкие пленки из лавсана, полиэтилена или майлара толщиной несколько микрометров, а для регистрации ультрамягкого излучения — из нитроцеллюлозы толщиной 0,1–0,3 мкм, которая укрепляется на металлической сетке. Поскольку тонкие окна не могут надолго герметизировать рабочий объем, вместо очень удобного и портативного отпаянного счетчика (обычно цилиндрической формы) конструируются проточные пропорциональные счетчики, через рабочий объем которых с постоянной скоростью прокачивается газовая смесь. Для эксплуатации проточного счетчика необходимы большой баллон с газовой смесью и газовый пост-устройство для обеспечения постоянной скорости прокачки газонаполнителя через рабочий объем.

Сцинтилляционный счетчик (рис. 1.3) состоит из люминесцирующего

Рис. 1.2. Пропускание излучения окнами детекторов.

1-4 - бериллий (толщина 200, 100, 25 и 8 мкм соответственно); 5-6 - лавсан (10 и 2 мкм); 7 - нитроцеллюлоза (0,3 мкм); 8 - золото (20 нм).

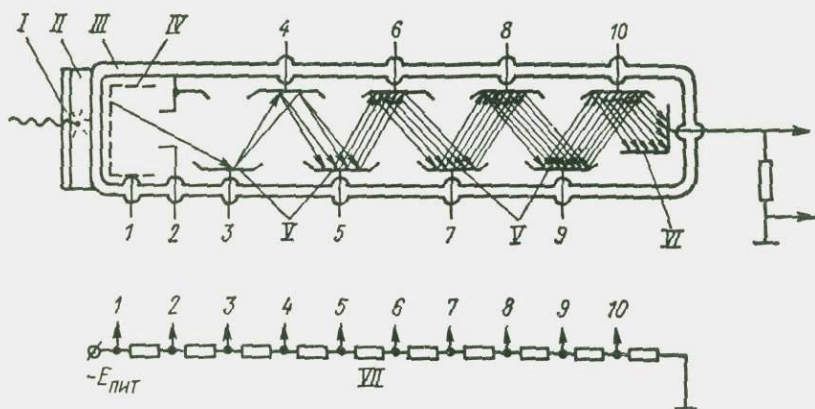
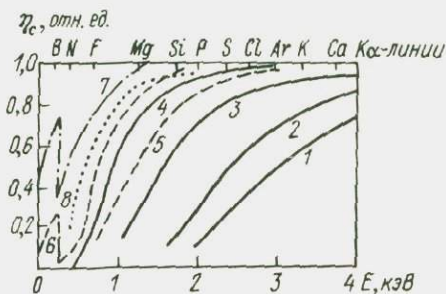


Рис. 1.3. Устройство сцинтилляционного счетчика.

I - Ве-окно; II - сцинтиллятор NaI(Tl); III - корпус ФЭУ; IV - фотокаатод; V - диоды; VI - анод; VII - делитель напряжения.

монокристалла (собственно сцинтиллятора) и фотоэлектрического умножителя (ФЭУ). В качестве сцинтиллятора обычно используется иодистый натрий, активированный таллием. При фотопоглощении регистрируемого фотона в люминофоре NaI(Tl) часть энергии образовавшихся фото- и оже-электронов расходуется на возбуждение валентных электронов атомов люминофора на оптические уровни, что приводит к образованию видимого фотона - сцинтилляции (в NaI возникают сцинтилляции голубого цвета). В среднем на образование одного видимого фотона расходуется около 300 эВ [49], что значительно больше, чем энергия возбуждения оптического уровня (основная часть поглощенной энергии расходуется на тепловое нагревание люминофора).

Для преобразования сцинтилляций в электрические импульсы служит ФЭУ. Из его фотокаатода под действием света сцинтилляции выбивается один или несколько электронов, которые затем "размножаются" на диодах - электродах с последовательно увеличивающимся положительным напряжением, снимаемым с делителя напряжения (см. рис. 1.3). Ампли-

туда импульса (~ 100 мВ), возникающего на последнем электроде — аноде в результате попадания на него лавины электронов ($\sim 10^6$), пропорциональна яркости сцинтилляции, а следовательно, энергии зарегистрированного кванта.

Сцинтилляционные счетчики очень удобны и надежны, они могут безотказно работать в течение нескольких лет в отличие от пропорциональных отпаянных счетчиков, имеющих ограниченный энергетический ресурс, обусловленный необратимой диссоциацией молекул метана. Поэтому сцинтилляционный способ широко применяется при регистрации коротковолнового излучения ($E > 5$ кэВ).

Полупроводниковый детектор (ППД) представляет собой монокристалл вещества, обладающего полупроводниковыми свойствами (кремний или германий), к двум сторонам которого приложено высокое напряжение смещения. При отсутствии излучения ток через детектор не протекает, так как в нем нет свободных носителей заряда. Для образования такого носителя (электронно-дырочной пары) необходим перевод электрона из валентной зоны в зону проводимости, которые разделены запрещенной зоной, составляющей 1,1 в кремнии и 0,67 эВ в германии. При комнатной температуре за счет тепловых колебаний кристаллической решетки энергия электронов превышает ширину запрещенной зоны и возникает собственная проводимость, не связанная с излучением, для устранения которой ППД охлаждается жидким азотом, имеющим температуру 77 К (-196 °С).

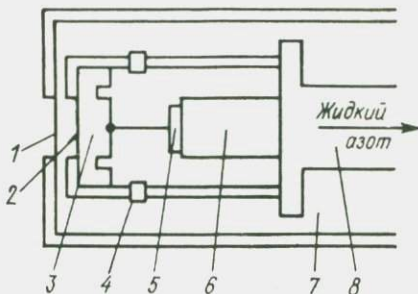
При фотопоглощении рентгеновского фотона в рабочем объеме (чувствительном слое) ППД за счет фото- и оже-электронов происходит ионизация атомов — образование электронно-дырочных пар. Однако на ионизацию расходуется лишь часть поглощенной энергии фотона E , большая часть ее идет на возбуждение кристаллической решетки и выделение теплоты, поэтому на образование одной пары в среднем расходуется энергия ϵ , значительно большая ширины запрещенной зоны (в кремнии — 3,2, в германии — 2,8 эВ). Благодаря напряжению смещения образовавшиеся электроны и дырки собираются и создают на нагрузочном сопротивлении электрический импульс очень малой амплитуды, равной eE/ϵ , где $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл — заряд электрона. Таким образом, ППД не имеет внутреннего усиления, как пропорциональный и сцинтилляционный счетчики, и для него необходим усилитель с очень высоким коэффициентом усиления и низким уровнем шумов, поэтому предусилитель ППД монтируется непосредственно на детекторе (рис. 1.4) для охлаждения и уменьшения паразитной емкости.

При реализации такого, казалось бы, простого принципа измерений возникают очень серьезные технические затруднения, поскольку полупроводники обладают высокой "примесной" проводимостью. Создание полупроводниковых кристаллов германия сверхвысокой чистоты стало возможным только в последние годы — появились "идеальные" германиевые детекторы — Ge-in (in — от англ. intrinsic — присущий, свойственный).

Другим способом избавиться от примесной проводимости кремния и германия является ее компенсация введением в их кристаллическую

Рис. 1.4. Устройство ППД с криостатом.

1 — входное Ве-окно; 2 — контактный слой золота; 3 — чувствительная зона; 4 — изолятор; 5 — полевой транзистор предусилителя; 6 — держатель; 7 — вакуум; 8 — охлаждаемый медный "палец".



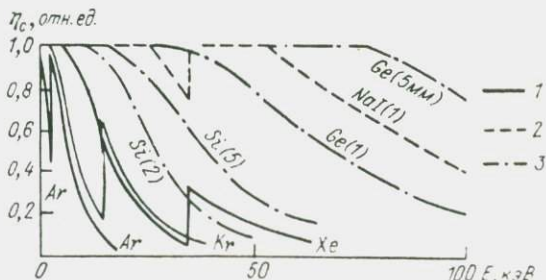
решетку лития, ионный радиус которого составляет всего 0,06 нм, поэтому ионы лития легко диффундируют в кремний и германий. Специальная технология [26] позволяет получить кристаллы Si(Li) и Ge(Li), в которых путем создания определенной концентрации лития восстановлена собственная проводимость этих полупроводников. Такие ППД называются литий-дрейфовыми. Размеры (толщина) скомпенсированной области с собственной проводимостью — чувствительной зоны — составляют 1–5 мм, что обеспечивает их высокую эффективность (рис. 1.5) при $E \leq 20 \div 60$ кэВ.

ППД вместе с предусилителем помещается в криостат — устройство для стабилизации температуры на уровне 100 К (см. рис. 1.4), хладопроводом служит медный "палец", второй конец которого погружен в жидкий азот, налитый в сосуд Дьюара. В криостате должен постоянно поддерживаться вакуум не хуже $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па, это обеспечивает чистоту поверхности детектора и улучшает термоизоляция. На входную, для регистрируемого излучения, поверхность детектора напыляется тонкий слой золота (20–50 нм) для создания контакта, на который подается отрицательное напряжение смещения; положительный электрод соединяется со входом полевого транзистора предусилителя.

В настоящее время кремниевые и германиевые счетчики являются наиболее совершенными детекторами рентгеновского излучения. Неудобством является только необходимость пополнения сосуда Дьюара жидким азотом, который выкипает через несколько дней. Это осложняет применение ППД в полевых лабораториях. Существенным достижением явля-

Рис. 1.5. Зависимость собственной эффективности детекторов от энергии излучения.

1 — пропорциональные счетчики при толщине слоя газа 2 см; 2 — сцинтиллятор; 3 — ППД с различными кристаллами.



ется создание в СССР полупроводниковых датчиков, в которых используется термоэлектрическое охлаждение [23], такие датчики малогабаритны и могут применяться не только в лаборатории, но и для измерений в полевых условиях (на обнажениях, в горных выработках и скважинах). Однако серийная аппаратура такого типа пока не выпускается.

1.1.2. Эффективность и энергетическое разрешение рентгеновских детекторов

Под эффективностью детектора обычно понимается отношение числа зарегистрированных фотонов определенной энергии к числу фотонов той же энергии, падающих на входное окно детектора, т.е. доля фотонов, вызывающих ионизацию атомов в чувствительном объеме детектора и зарегистрированных в основном пике амплитудного распределения или пике вылета.

Собственная эффективность детектора η_c определяется способностью его чувствительной зоны поглощать фотоны определенной энергии и может быть рассчитана по формуле

$$\eta_c(E) = 1 - e^{-\tau_{mE}^c \rho_c d_c}, \quad (1.2)$$

где τ_{mE}^c — массовый коэффициент фотопоглощения квантов с энергией E в чувствительном слое счетчика; ρ_c и d_c — плотность вещества и протяженность чувствительного слоя.

Как видно из приведенных на рис. 1.5 зависимостей $\eta_c(E)$ для обычно применяемых детекторов, эффективность, близкую к 1 (100%), в широком диапазоне энергий имеют сцинтилляционный счетчик и большинство ППД. Пропорциональные счетчики из-за слабой поглощающей способности газов пригодны лишь в мягкой части спектра ($E < 10$ кэВ, $\lambda > 0,124$ нм).

Реальная эффективность детектора η меньше η_c из-за поглощения излучения во входном окне детектора, поэтому

$$\eta(E) = \eta_c(E) e^{-\mu_{mE}^o \rho_o d_o}, \quad (1.3)$$

где μ_{mE}^o — массовый коэффициент ослабления окном излучения с энергией E ; ρ_o и d_o — плотность и толщина входного окна детектора.

Экспоненциальный поправочный множитель в формуле (1.3) представляет собой долю прошедшего через окно излучения — его пропускание. Как видно из рис. 1.2, эта величина для бериллиевых окон толщиной 100–200 мкм, используемых в сцинтилляционных и отпаянных пропорциональных счетчиках, не позволяет их применять при $E < 3 \div 4$ кэВ. Для регистрации ультрамягкого излучения (область энергий меньше 1 кэВ, где находятся $K\alpha$ -линии фтора и более легких элементов) пригодны практически только проточные пропорциональные счетчики с очень тонким нитроцеллюлозным окном, так как даже окно бериллия толщиной 7 мкм значительно его ослабляет.

Другой фундаментальной характеристикой детектора является его энергетическое разрешение, определяющее способность детектора разделять фотоны разной энергии. Проблема энергетического разрешения возникает в связи со статистическим характером процессов, ведущих к образованию электрического импульса. Из-за этого каждый фотон определенной энергии E производит разное число пар свободный электрон—ион в газе пропорционального счетчика, электронно-дырочных пар в ППД и сцинтилляций отдельных атомов в сцинтилляторе. Поэтому на счетчике возникают импульсы разной амплитуды.

Среднее число ионизаций, определяющее средний электрический импульс, составляет $\bar{N} = E/\xi$. Если бы вся энергия E расходовалась на ионизацию, число ионизаций N всегда бы равнялось \bar{N} . Но в связи со статистическим характером взаимодействием значения N подвержено флуктуациям (отклонениям от среднего значения \bar{N}). В соответствии с законом Пуассона распределения дискретных случайных величин следовало ожидать, что эта величина имеет стандартное (среднее квадратическое) отклонение $\sigma = \sqrt{\bar{N}} = \sqrt{E/\xi}$. Однако эксперименты показали, что реальные флуктуации меньше, т.е. отдельные акты ионизаций не носят абсолютно случайный характер. Для учета этого обстоятельства вводится эффективный фактор Фано F (< 1), определяемый равенством $\sigma = \sqrt{F\bar{N}} = \sqrt{FE/\xi}$. Значение F оценивается экспериментально [26].

Амплитуда импульса на выходе счетчика A , пропорциональная числу ионизаций, будет также отклоняться от среднего значения амплитуды импульса \bar{A} , которое соответствует энергии фотона E . Относительный разброс импульсов равен относительному стандартному отклонению числа ионизаций:

$$\sigma/\bar{N} = \sigma_A/\bar{A} = \sqrt{F\xi/E}, \quad (1.4)$$

где σ_A — стандартное отклонение значения импульса от среднего \bar{A} .

Амплитудное распределение импульсов на выходе энергодисперсионного детектора при регистрации монохроматического излучения имеет форму кривой Гаусса (рис. 1.6), его принято характеризовать величиной ΔA — полной шириной на половине максимума (ПШПМ), которая при гауссовом распределении связана со стандартным отклонением соотношением $\Delta A = 2,355 \sigma_A$. Очевидно, что чем меньше ΔA , тем лучше разрешающая способность детектора, т.е. способность отличать фотоны с близкими энергиями.

Если шкалу амплитуд импульсов A (рис. 1.6) проградуировать в энергиях, используя соотношение $\bar{A} \sim E$, мы получим соответствующий энергетический спектр,

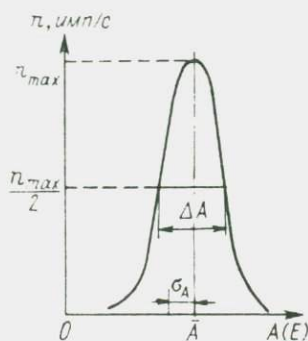


Рис. 1.6. Амплитудное распределение импульсов энергодисперсионного детектора при регистрации монохроматического излучения.

Таблица 1.1

РАЗРЕШЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ ДЕТЕКТОРОВ

Линия	E , кэВ	Аргонный пропорциональный счетчик ($F = 0,8$; $\xi = 26$ эВ)		Сцинтиллятор NaI ($F = 1$; $\xi = 300$ эВ)		Ge(Li) ППД ($F = 0,13$; $\xi = 2,8$ эВ)	
		ΔE , эВ	R , %	ΔE , эВ	R , %	ΔE , эВ	R , %
SiK α	1,740	448	25,7	1700	98	59	3,4
MnK α_1	5,899	825	14,0	3133	53	109	1,8
SrK α_1	14,165	1278	9,0	4855	34	169	1,2
AgK α_1	22,163	1599	7,2	6073	27	211	0,95
WK α_1	59,321	—	—	9934	17	346	0,58

в котором регистрируемая монохроматическая линия с энергией E имеет ПШПМ, равную

$$\Delta E = \Delta AE / \bar{A} = 2,355 \sqrt{F \xi E}. \quad (1.5)$$

Кроме ПШПМ для характеристики разрешающей способности детектора, %, используется величина

$$R = \frac{\Delta A}{A} \cdot 100 = \frac{\Delta E}{E} \cdot 100 = 2,355 \sqrt{F \xi / E} \cdot 100, \quad (1.6)$$

называемая амплитудным разрешением. Заметим, что значение R для конкретного детектора с ростом E уменьшается.

В табл. 1.1 приведены исходные данные для расчета разрешения и рассчитанные по ним значения ΔE и R для различных типов рентгеновских детекторов.

Как видно, разрешающая способность ППД значительно лучше, чем у пропорционального счетчика, который в свою очередь превосходит сцинтиллятор. Однако приведенные данные характеризуют собственное разрешение счетчиков. Дополнительное уширение линий амплитудного спектра вносит усилительный тракт. Например, лучшие образцы энергодисперсионных спектрометров с германиевыми и кремниевыми ППД имеют по MnK α_1 -линии $\Delta E = 130 \div 150$ эВ (а не 109 эВ, как следует из табл. 1.1), т.е. искажения, вносимые даже самой современной электроникой, значительны. Менее совершенные усилители могут ухудшить собственное разрешение детектора в 2 раза и более.

1.1.3. Структурная схема энергодисперсионного спектрометра

В энергодисперсионных спектрометрах детектор D располагается вблизи анализируемой пробы P (рис. 1.7), поэтому угол видимости детектора из пробы достаточно велик и регистрируется значительная часть вторичного излучения. Это позволяет использовать как источник первичного излучения I маломощные рентгенов-

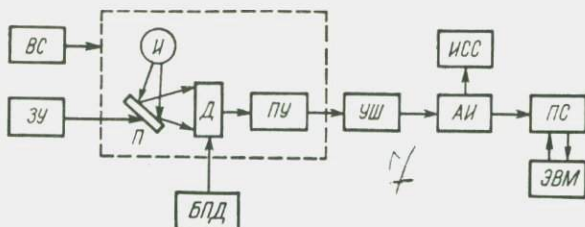


Рис. 1.7. Структурная схема энергодисперсионного спектрометра.

И – источник возбуждающего излучения; *П* – проба; *Д* – детектор; *ПУ* – предусилитель; *УШ* – широкополосный усилитель; *АИ* – анализатор импульсов; *ПС* – пересчетная схема; *ИСС* – измеритель скорости счета; *БПД* – блок питания детектора; *ЗУ* – загрузочное устройство; *ВС* – вакуумная система.

ские трубки и радиоактивные изотопы. Преимуществами радиоизотопов, излучающих, как правило, ограниченное число монохроматических линий, являются их портативность, высокая стабильность излучения и возможность получения оптимальных условий возбуждения одного или нескольких элементов. Рентгеновские трубки своим непрерывным спектром эффективно возбуждают все элементы пробы, что позволяет вести их одновременное определение (теоретически до 82 элементов).

Применение в энергодисперсионной аппаратуре полупроводниковых, пропорциональных и, редко, сцинтилляционных счетчиков позволяет проводить амплитудную селекцию излучения, так как средняя амплитуда импульсов, возникающих при регистрации монохроматического излучения, пропорциональна его энергии.

Предусилитель *ПУ* располагается возле самого детектора и служит для увеличения импульсов детектора до значения порядка 10 мВ, при котором их можно передавать без потерь по коаксиальному кабелю на основной, широкополосный усилитель *УШ*. Коэффициент усиления *УШ* может меняться от 50 до 10 000, что позволяет довести амплитуду импульсов до 1–100 В, необходимую для нормальной работы анализатора импульсов *АИ*. Другой функцией основного усилителя является создание импульсов такой формы, при которой отношение полезных импульсов к собственным шумам электронной схемы (прежде всего *ПУ*) и счетчика будет оптимальным.

Универсальными анализаторами рентгеновского спектра являются спектрометры с ППД, так как их разрешение в настоящее время достаточно для уверенного разделения линий двух соседних элементов в периодической таблице. В качестве *АИ* в этом случае применяется многоканальный амплитудный анализатор (МАО), с помощью которого амплитудный спектр разбивается на множество равных по значению интервалов амплитуд – каналов, в каждом из которых за определенное время измерений (экспозицию) подсчитывается число импульсов, попадающих в интервал амплитуд, соответствующий этому каналу. По максимумам известных линий шкала амплитуд градуируется в энергиях, и таким образом получается энергетический спектр. МАО является одновременно и анализатором импульсов, и пересчетной схемой (*ПС*). Число каналов современных

МАО чаще всего составляет 1024, но могут применяться анализаторы с другим числом каналов: 256, 512, 4096.

В более простых случаях, когда в спектре анализируемых проб выделяется малое число линий, разделенных достаточно большим интервалом энергий, для энергетической дисперсии спектра применяются более простые, дешевые и доступные пропорциональные и даже сцинтилляционные счетчики. При этом отпадает необходимость в полном амплитудном анализе спектра; достаточно выделить лишь импульсы, соответствующие одной, двум или, реже, большему числу характеристических линий. Тогда в качестве анализатора импульсов используются амплитудный дифференциальный дискриминатор (АДД), который состоит из двух дискриминаторов (верхнего и нижнего) и схемы антисовпадений. Каждый дискриминатор сравнивает амплитуду входного сигнала с напряжением порога дискриминации. Если импульс превышает установленный порог, он проходит через дискриминатор и запускает ждущий мультивибратор, который вырабатывает стандартный импульс. Нижний дискриминатор устанавливается на начальный порог дискриминации, верхний — на верхний порог, который больше нижнего на ширину окна. Импульсы от обоих дискриминаторов попадают на схему антисовпадений, которая пропускает к ПС и измерителю скорости счета ИСС только импульсы, попадающие в окно АДД. Усиление всего регистрирующего канала должно быть подобрано так, чтобы средняя амплитуда импульсов, вызванных фотонами аналитической линии, приходилась на середину окна.

На ЭВМ, с которой может быть сочленен спектрометр, для последующей обработки передаются данные МАО или ПС (число сосчитанных импульсов и время их измерения); алгоритм обработки данных и расчета концентрации зависит от принятого способа анализа (см. § 3.3).

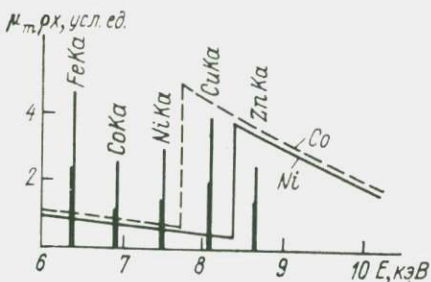
1.1.4. Способы улучшения разрешающей способности энергодисперсионного спектрометра

Простые аналитические задачи, в которых флуоресцентная линия определяемого элемента однозначно выделяется пропорциональным или сцинтилляционным счетчиком, встречаются довольно редко. Чаще в пробе присутствуют элементы с близким к определяемому атомным номером и в амплитудном спектре происходит наложение линий. Для выделения полезного сигнала — импульсов, соответствующих аналитической линии, в этом случае могут использоваться фильтры, устанавливаемые между пробой и детектором.

Селективный фильтр представляет собой тонкую пластинку чистого элемента или соединения элемента, край поглощения которого располагается между аналитической линией и мешающим излучением. При правильном подборе толщины фильтра через него одно излучение проходит без сильного ослабления, а другое почти полностью поглощается.

Метод дифференциальных фильтров основан на применении двух селективных фильтров из элементов с близкими краями поглощения, обычно двух соседних в периодической таблице элементов [28]. В качестве примера рассмотрим пару дифференциальных фильтров Co—Ni, применяемых для выделения $\text{CuK}\alpha$ -излучения (рис. 1.8). При правильной балансировке фильтров (подборе их оптической плотности $\mu_m \rho x$, т.е. произведения массового коэффициента ослабления на плотность и на толщину) вне интервала энергий, ограниченного их краями поглощения (7,709 — 8,332 кэВ), пропускающая способность обоих фильтров, т.е. $\exp(-\mu_m \rho x)$, одина-

Рис. 1.8. Зависимость оптической плотности $Co-Ni$ -пары дифференциальных фильтров от энергии.



кова, поэтому разность скоростей счета импульсов с Ni (пропускающим) и с Co (поглощающим) фильтрами соответствует выделяемым $CuKa$ -линиям. Таким образом, расположенные рядом Ka -линии Zn , Ni , Co и Fe дискриминируются, чего нельзя было сделать по амплитудным спектрам пропорционального и тем более сцинтиляционного счетчиков. В принципе в методе дифференциальных фильтров могут использоваться счетчики, не обладающие диспергирующей способностью, например счетчики Гейгера, фоторезисторы и др.

Дифференциальный детектор [28] построен по аналогичному принципу, только поглощающий фильтр используется как вторичный излучатель (рис. 1.9). Через фильтр Φ практически проходит лишь излучение пробы, энергия которого меньше энергии края поглощения фильтра (кривая b), а флуоресценцию вторичного излучателя I , регистрируемую детектором D , возбуждает лишь часть этого излучения с энергией, большей энергии края поглощения излучателя (кривая $в$). Поэтому эффективность дифференциального детектора (сплошная кривая на рис. 1.9, $г$) между краями поглощения излучателя и фильтра в десятки и сотни раз выше, чем за пределами этого интервала энергий. Для любой аналитической линии можно подобрать пару фильтр-излучатель.

4761

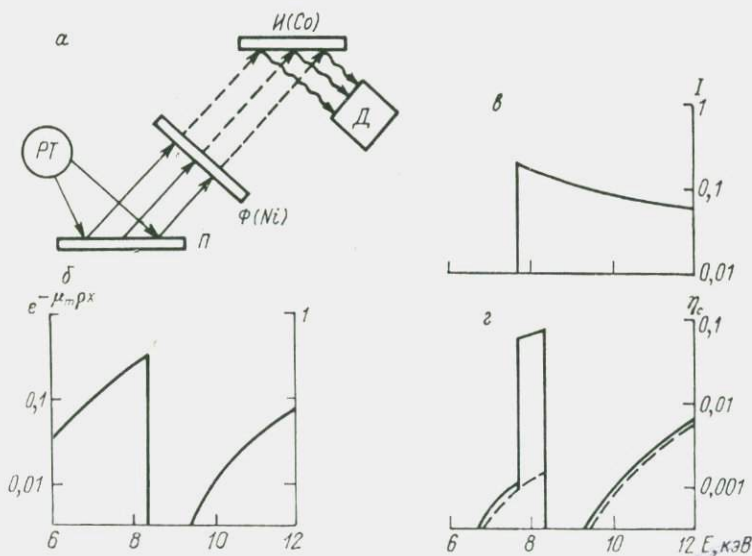


Рис. 1.9. Метод дифференциального детектора [28].

a — принципиальная схема ($РТ$ — рентгеновская трубка; Φ — фильтр; $И$ — вторичный излучатель; D — детектор); b — пропускание фильтра; $в$ — флуоресценция излучателя (на 1 фотон падающего излучения); $г$ — эффективность детектора.

Оба дифференциальных метода позволяют значительно улучшить разрешающую способность спектрометра с пропорциональным и сцинтилляционным детектором. На практике они широко применяются, так же как и амплитудная селекция. Аппаратура, использующая все три метода дисперсии, может быть объединена в один тип — бездифракционный (т.е. не использующий явления дифракции на монокристаллах).

1.1.5. Серийные бездифракционные спектрометры и анализаторы

Наиболее совершенными приборами в настоящее время являются спектрометры с ППД, которые позволяют вести одновременное определение до 82 элементов в диапазоне $Z = 9 \div 92$.

Спектрометр рентгеновский полупроводниковый СПИ-1 с радиоизотопным возбуждением [28] выпущен небольшой серией НПО "Буревестник". Он предназначен для определения элементов с $Z = 25 \div 92$.

Полупроводниковые рентгеновские спектрометры для флуоресцентного анализа выпускает ряд зарубежных фирм, в основном США ("Ортек", "Принстон Гамма-Тек", "Кевекс" и др.). В них используются маломощные рентгеновские трубки и ЭВМ, что позволяет вести многокомпонентный анализ [1, 28].

Широкое распространение в СССР получили портативные и более простые в эксплуатации приборы с дифференциальными детекторами, выпускаемыми НПО "Буревестник".

Квантометр рентгеновский аналитический бездифракционный КРАБ-2 предназначен для экспрессного РСФА твердых, порошкообразных и жидких проб на шесть элементов в диапазоне $Z = 22 \div 38$ по К-серии и $Z = 55 \div 82$ по L-серии, для возбуждения которых служит маломощная (5 Вт) рентгеновская трубка БС-1 с серебряным анодом.

Каждый из шести каналов представляет собой дифференциальный детектор. Для измерения фонового излучения служит фоновый полуканал, отличающийся от основного тем, что в нем излучателем И (рис. 1.9, а) является элемент, из которого изготовлен фильтр, поэтому вне узкой рабочей полосы спектральные характеристики фонового (штриховая линия на рис. 1.9, г) и основного полуканалов совпадают. Это позволяет каждый спектрометрический канал построить по принципу парного канала и, вычитая показания фонового полуканала из показаний основного (дифференциального) полуканала, сразу определять "чистую" флуоресценцию.

Квантометр КРАБ-3 является усовершенствованной моделью этого типа анализаторов, он более удобен и может быть укомплектован вычислительным комплексом "Искра-1256", управляющим ходом анализа и регистрирующим результаты измерений.

Бескристалльные рентгеноспектральные анализаторы типа БАРС [28] представляют собой приборы различного назначения, в которых для возбуждения флуоресценции применяются маломощные рентгеновские трубки БХ-1 (3) и пропорциональные счетчики или дифференциальные детекторы для ее регистрации.

Анализатор БАРС-3 [28], выпускаемый в настоящее время опытным заводом "Красный Октябрь" (Одесса), является полевым прибором (три блока массой 13 кг). Он предназначен для определения 12 элементов в полевых условиях (бороздовое опробование, исследования керна скважин и т.п.) или в лаборатории. В приборе имеются три сменные головки дифференциальных детекторов, настроенные на следующие элементы: Fe, Cu, Zn, Pb (головка I); Ti, Cr, Ni, Mo (головка II); Ca, Mn, Co, U (головка III).

Другие модели анализаторов БАРС (-1, -2, -4, -5), выпускавшиеся ранее, представляют собой одноканальные спектрометры, построенные по принципу энергетической дисперсии с использованием дифференциальных фильтров, и предназначены для исследования цемента (модели 4 и 5) и решения других задач.

Анализаторы рентгеновские бескристалльные БРА-6 и БРА-7, выпускавшиеся НПО "Буревестник", являются одноканальными рентгеновскими спектрометрами

с радиоизотопным возбуждением рентгеновской флуоресценции и регистрацией излучения пробы с помощью отпаянного пропорционального счетчика; для улучшения избирательности в них используются дифференциальные фильтры. Анализаторы позволяют вести определение элементов от кальция до урана. Прибор БРА-7 предназначен для лабораторных определений, БРА-6 – для полевых измерений по стенкам горных выработок и на обнажениях, исследования штучных проб и керна. Небольшой серийный выпущен прибор БРА-10 для лабораторного анализа нефти на содержание серы.

Полевые рентгеноспектральные анализаторы, позволяющие проводить рентгенофлуоресцентный анализ без отбора проб непосредственно на месте залегания горных пород и руд, занимают совершенно особое положение в ряду рентгеноспектральной аппаратуры. Ампульные радиоизотопные источники первичного излучения, размеры которых не превышают 1 см^3 , позволяют конструировать малогабаритные блоки возбуждения и регистрации излучения (зонды), которые могут применяться не только на обнажениях и в горных выработках, но и в скважинах диаметром до 46 мм. Радиоизотопный рентгенофлуоресцентный метод, называемый чаще всего рентгенорадиометрическим методом (РРМ), получил в СССР очень широкое распространение и в настоящее время представляет самостоятельную область, специфика которой обусловлена особенностями рентгенорадиометрической аппаратуры и условий применения. Для реализации РРМ в полевых условиях кроме БРА-6 были сконструированы одноканальные приборы "Минерал-4", РСР4-01 "Гагара", РРША-1 и др., которые нашли применение в основном при исследовании рудных месторождений.

Последними аппаратурными разработками НПО "Рудгеофизика" для полевых рентгенорадиометрических измерений являются анализаторы импульсов РРК ("Поиск"). Они очень компактны и в комплекте с серийными блоками возбуждения и детектирования (БВД) позволяют вести опробование стенок выработок, обнажений, штучнов, керна и т.п., а в комплекте со скважинным прибором СРПД на пропорциональном счетчике – коротаж скважин. Более подробные сведения о рентгенорадиометрической аппаратуре и методике РРМ можно найти в работах [37, 17, 23].

1.2. ВОЛНОВОДИСПЕРСИОННАЯ (КРИСТАЛЛ-ДИФРАКЦИОННАЯ) АППАРАТУРА

1.2.1. Принцип волновой дисперсии

Разложение рентгеновского спектра по длинам волн (волновая дисперсия) основано на использовании дифракции излучения на монокристаллах, которая происходит в соответствии с законом Брэгга–Вульфа:

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta, \quad (1.7)$$

где λ – длина волны излучения, дифракционно отражаемого от плоскости монокристалла, если угол падения излучения на плоскость равен ϑ (угол Брэгга); d – межплоскостное расстояние для отражающей плоскости; $n = 1, 2, \dots$ – порядок отражения (в рентгеноспектральной аппаратуре обычно используется только первый порядок – $n = 1$, последующие порядки создают мешающие отражения).

Направляя исследуемый спектр под разными углами ϑ на плоскость кристалла с известным межплоскостным расстоянием d (рис. 1.10) и одновременно измеряя интенсивность отраженного под тем же углом излучения, можно разложить спектр по длинам волн. Если на кристалл направлен коллимированный поток монохроматического излучения с длиной волны λ , которой для данного межплоскостного расстояния соответствует определенное значение угла Брэгга ϑ_B , идеальный кристалл отразит это излучение только при $\vartheta = \vartheta_B$, причем отношение отраженного потока фотонов к падающему, называемое коэффициентом отражения Γ , будет близко к 1.

Реальные кристаллы отличаются от идеальных тем, что состоят из отдельных блоков – кристаллитов, ориентировка которых имеет небольшой угловой разброс

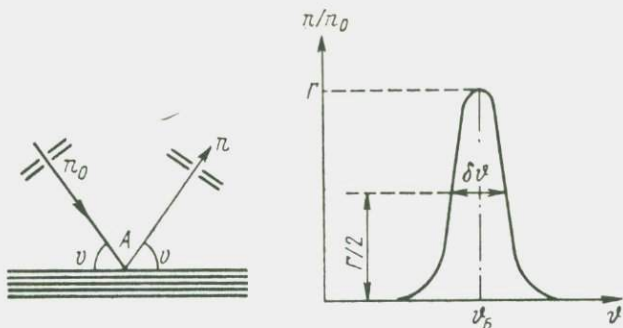


Рис. 1.10. Отражение монохроматического излучения от монокристалла

Таблица 1.2

ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ-АНАЛИЗАТОРОВ [28]

Кристалл	Отражающая плоскость	$2d$, нм	Γ	$\delta\vartheta$, 10^{-4} рад	$\Gamma\delta\vartheta$, 10^{-2} рад	Анализируемые элементы (серия)
Фторид лития LiF	220	0,2848	0,1	20	20	V – Ba (K) Ce – U (L)
То же	200	0,4028	0,2	20	40	K – Cd (K) In – U (L)
Кварц SiO ₂	10 $\bar{1}1$	0,6687	0,5	3	15	Cl – Mo (K) Pd – U (L)
Германий Ge	111	0,6532	0,7	3	20	P – Mo (K) Zr – U (L)
Пиролитический графит С	0002	0,671	0,4	120	440	P – Mo (K) Zr – U (L)
Пентаэритрит РЕТ	002	0,8733	0,4	2	8	Al – Sc (K)
Эгилендиаминтарtrat EDDT	020	0,8803	0,27	6	18	Al – Si (K)
Гидрофталат рубидия RAR	001	2,6121	0,2	3	6	O – Al (K)
Гидрофталат калия KAP	001	2,6632	0,13	1,5	2	O – Al (K)
Стеарат свинца PbSt (псевдокристалл)	–	10,0	0,03	100	30	B – O (K)

относительно общего положения отражающей плоскости. Среднее угловое отклонение, называемое мозаичностью кристалла $\delta\vartheta$, составляет $10^{-4} - 10^{-2}$ рад. Вследствие мозаичности кривая зависимости интенсивности дифракционного отражения монохроматической линии от угла ϑ на половине максимума имеет ширину $\delta\vartheta$ (см. рис. 1.10), а коэффициент отражения Γ в дифракционном максимуме обычно составляет 0,1 – 0,4 [28].

Мозаичность кристалла $\delta\vartheta$ и коэффициент отражения Γ определяют энергетическое разрешение и светосилу кристалл-дифракционного спектрометра, причем светосила кристалла пропорциональна произведению $\Gamma\delta\vartheta$ [28]. Все главные характеристики обычно применяемых в спектрометрах кристаллов приводятся в табл. 1.2.

Рассмотренная выше кривая отражения с шириной $\delta\vartheta$ (см. рис. 1.10) будет наблюдаться при идеальной коллимации регистрируемого излучения, когда в детектор попадает излучение, отраженное только одной точкой A на поверхности кристалла-анализатора. В реальных рентгенооптических схемах, которые будут рассмотрены далее, для повышения светосилы отражающая поверхность кристалла увеличивается до определенных пределов, а детектор коллимируется щелями конечных размеров или многопластинчатыми коллиматорами, поэтому регистрируемый пучок имеет в горизонтальной плоскости (в плоскости рис. 1.10) расходимость $\Delta\vartheta_a$, которая приводит к дополнительному уширению дифракционного максимума, а реальная его ширина составляет $\Delta\vartheta = \delta\vartheta + \Delta\vartheta_a$. Величина $\Delta\vartheta_a$ называется аппаратным уширением и зависит от применяемой рентгенооптической схемы.

Для оценки ширины дифракционного максимума в масштабе длин волн дифференцируем выражение (1.7):

$$\Delta\lambda = 2d \cos\vartheta \Delta\vartheta = \lambda \operatorname{ctg} \vartheta (\delta\vartheta + \Delta\vartheta_a). \quad (1.8)$$

Соответствующая ширина аппаратной линии волноводисперсионного спектрометра в масштабе энергий составляет

$$\Delta E = E \operatorname{ctg} \vartheta \Delta\vartheta = E \operatorname{ctg} \vartheta (\delta\vartheta + \Delta\vartheta_a) \quad (1.9)$$

Кристалл-дифракционные приборы с фоторегистрацией называются рентгеновскими спектрографами, с ионизационной регистрацией – спектрометрами. Для РСФА могут использоваться только последние, так как интенсивность вторичного характеристического излучения рентгеновской флуоресценции недостаточна для малочувствительного фотографического способа регистрации.

1.2.2. Структурная схема кристалл-дифракционного спектрометра

Характерной особенностью кристалл-дифракционных спектрометров является значительное удаление детектора от анализируемой пробы (рис. 1.11). Так как при этом детектора достигает только незначительная часть рентгеновской флуоресценции пробы, для ее возбуждения обычно применяются трубки (РТ) большой мощности (1,8–3,5 кВт), требующие соответствующих высоковольтных источников питания (ВИП) и водяного охлаждения анода.

Вторичное излучение пробы через входную щель или первичный коллиматор K_1 направляется на кристалл-анализатор KA , на котором по закону Брэгга–Вульфа происходит дифракционное отражение выделяемого излучения. Монохроматизированное кристаллом-анализатором излучение с определенной длиной волны через вторичный коллиматор K_2 или приемную щель попадает на входное окно детектора D – пропорционального или сцинтилляционного счетчика.

Детектор вместе с предусилителем $ПУ$, широкополосным усилителем $УШ$, амплитудным дифференциальным дискриминатором $АДД$, пересчетной схемой $ПС$ и измерителем скорости счета $ИСС$ представляет собой энергодисперсионный одноканальный спектрометр, задачей которого является выделение фотонов, отраженных в первом порядке, т.е. вторичная селекция аналитических линий. Применение такого спектрометра позволяет значительно ослабить излучение, обусловленное высшими порядками дифракции, и тем самым оптимизировать соотношение полезного сигнала (флуоресцентной аналитической линии) и фона. Число импульсов, зарегистрированных спектрометром, точнее его пересчетной схемой $ПС$, выводится на цифровой индикатор $ПС$ или печатается цифropечатающим устройством $ЦПУ$, а затем используется для расчетов содержания определяемых элементов.

Большинство современных рентгеноспектральных аппаратов комплектуется ЭВМ, на вход которой подается информация с $ПС$. ЭВМ рассчитывает концентрации определяемых элементов по измеренному числу импульсов, а также управляет работой спектрометра (устанавливает спектрометрическое устройство на линию, т.е. поворачивает кристалл и счетчик с помощью кинематического устройства $KУ$;

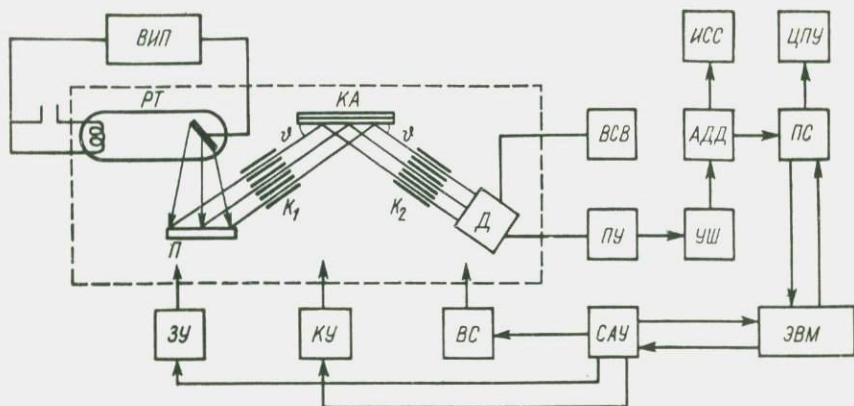


Рис. 1.11. Структурная схема одноканального рентгенового флуоресцентного спектрометра по схеме Соллера (ЗУ – загрузочное устройство, остальные обозначения в тексте).

меняет образец, включает вакуумную систему ВС и т.д.). Управление аппаратом осуществляется от системы автоматического управления САУ или непосредственно от ЭВМ.

В зависимости от исследуемого диапазона длин волн спектрометры разделяются на коротковолновые, длинноволновые и всеволновые (универсальные). Граница между первыми двумя группами не определена четко по величине λ (0,18 – 0,28 нм), так как в основу разделения положено отсутствие или наличие ВС для уменьшения поглощения излучения на пути к детектору, а ее необходимость определяется расстоянием проба–детектор, которое меняется в зависимости от конструкции прибора.

1.2.3. Рентгенооптические схемы кристалл-дифракционных спектрометров

Схема Соллера, изображенная на рис. 1.11, является одной из самых распространенных рентгенооптических схем. Первичный многопластинчатый плоскопараллельный коллиматор Соллера K_1 , установленный вертикально (перпендикулярно к плоскости чертежа), выделяет из расходящегося потока вторичного излучения пробы параллельный пучок лучей и направляет его под углом ϑ на поверхность плоского КА, которая совпадает с положением отражающей плоскости. В соответствии с законом Брэгга–Вульфа от КА отражается только монохроматическое излучение с длинами волн, удовлетворяющими условию (1.7), поэтому вторичный коллиматор K_2 может не устанавливаться. Но поскольку на кристалле происходит не только дифракционное отражение под углом ϑ , но и диффузное рассеяние всего анализируемого спектра под разными углами, установка K_2 заметно снижает фон, даже если зазоры между его пластинами значительно больше, чем у K_1 .

В этом случае разрешающая способность схемы Соллера определяется в основном горизонтальной угловой расходимостью (в плоскости чертежа) проходящего через K_1 пучка излучения, которая зависит от длины пластин l и расстояния s между ними. Поскольку излучение падает на КА под углами $\vartheta \pm \Delta\vartheta_{K_1}$, где $\Delta\vartheta_{K_1} = s/l$, от него дифракционно отражается соответствующий интервал длин волн $\lambda \pm \Delta\lambda$, а не строго монохроматическая линия; следовательно, аппаратное уширение схемы составляет $\Delta\vartheta_a = 2s/l$.

Основное достоинство схемы Соллера состоит в ее высокой светосиле, так как

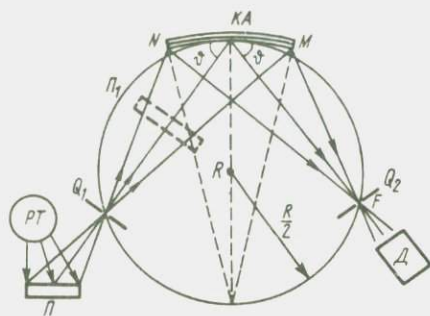


Рис. 1.12. Рентгенооптическая схема Иоганна.

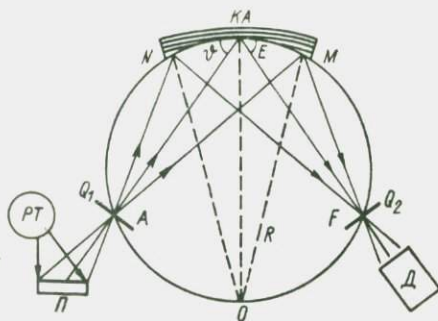


Рис. 1.13. Рентгенооптическая схема Иоганссона.

на KA падает широкий поток и, следовательно, используется значительная часть излучения пробы. Этим объясняется ее применение для измерения характеристических линий легких элементов, которые имеют низкий выход флуоресценции.

Другим достоинством метода Соллера является простота KU , которое поворачивает KA на угол 2φ и синхронно — детектор на угол 2φ . Поэтому все современные универсальные (всеволновые) спектрометры с программным управлением построены по такому методу.

Схема Соллера является единственной используемой в современной аппаратуре схемой с плоским кристаллом-анализатором. В остальных методах разложения кристаллы изгибаются, что позволяет улучшить разрешение спектрометра.

Схема Иоганна использует принцип фокусировки монохроматизированного излучения с помощью кристалла-анализатора (рис. 1.12), изогнутого по радиусу R . В оригинальном варианте [7] излучающая проба помещалась непосредственно вблизи KA (это положение пробы P_1 обозначено штриховой линией), при этом всегда находился луч, который падал от пробы на любую точку KA под таким же углом φ к отражающей плоскости, как и в центре KA . Отраженное монохроматическое излучение соответствующей длины волны фокусируется в этом случае в узкую область вблизи точки F , расположенной на окружности радиуса $R/2$, называемой поэтому фокальной окружностью или кругом Роуланда [7, 28]. Поскольку поверхность KA не лежит на фокальной окружности, отраженные под углом φ от краев KA лучи попадают не точно в точку F , а рядом: наблюдаются дефокусировка и геометрическое уширение линии.

Расположение пробы внутри фокального круга (положение P_1) не является оптимальным, так как при этом из-за интенсивного диффузного рассеяния пробы на KA наблюдается очень высокий фон. Поэтому в дальнейшем схема Иоганна была модифицирована (см. рис. 1.12): проба помещается за фокальным кругом, а ее излучение на KA направляется через узкую входную щель Q_1 , расположенную на фокальном круге симметрично приемной щели Q_2 перед детектором D (относительно центрального радиуса R).

Метод Иоганна находит применение при регистрации характеристического излучения элементов с достаточно высоким выходом флуоресценции (^{20}Ca и более тяжелых), поскольку ее разрешение выше, чем в методе Соллера.

Схема Иоганссона (рис. 1.13) представляет усовершенствованный вариант схемы Иоганна, так как в ней атомные плоскости KA , изогнутые по радиусу R , лежат на фокальной окружности радиуса $R/2$. Это достигается за счет предварительной шлифовки поверхности кристалла по форме кругового цилиндра радиуса R и последующего его изгиба по тому же радиусу. В результате на краях кристалла, как и в центре, выполняется условие Брэгга — Вульфа для одной и той же длины волны (см. рис. 1.13), ибо в точках N , E и M излучение пробы (лучи AN , AE и AM)

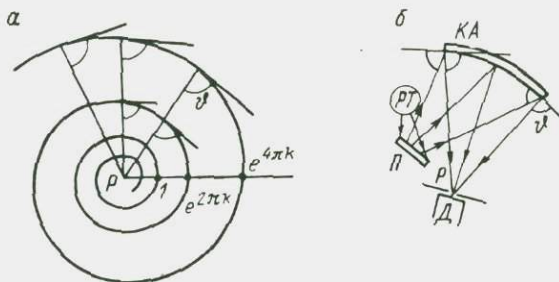


Рис. 1.14. Рентгенооптическая схема с кристаллом, изогнутым по логарифмической спирали.

падает на отражающие плоскости, перпендикулярные к радиусам изгиба ON , OE и OM , под одинаковыми углами и под теми же углами отражается в центр приемной щели F , расположенный симметрично центру входной щели (это следует из равенства дополнительных углов $ANO = ONF = AEO = OEF = AMO = OMF$, которые опираются на равные дуги AO и OF).

Метод разложения спектра по Иоганссону широко применяется в современной аппаратуре, поскольку его светосила и разрешение выше, чем в методе Иоганна, а технологические затруднения, связанные с изготовлением шлифованных по цилиндрической поверхности кристаллов, преодолены.

Схема с кристаллом, изогнутым по логарифмической спирали, разработана для многоканальных спектрометров с фиксированными каналами.

Логарифмическая спираль представляет собой кривую с уравнением $\rho = e^{k\varphi}$ в полярных координатах (ρ — радиус-вектор, φ — полярный угол). Она накручивается на полюс — начало координат P (рис. 1.14, а), никогда не достигая его. Эта кривая пересекает все лучи, исходящие из полюса, под одинаковым углом ϑ , который зависит от величины k (угол ϑ уменьшается при увеличении k). Поэтому, если поверхность кристалла-анализатора и его отражающая плоскость изогнуты по логарифмической спирали (рис. 1.14, б), от него в точку P , где расположена приемная щель детектора, отразится излучение, монохроматизированное в соответствии с законом Брэгга — Вульфа. Для регистрации другой линии необходимо изменить крутизну спирали, что исключает возможность построения сканирующего канала.

Такая схема применяется в некоторых новых моделях зарубежных спектрометров с фиксированными каналами (например, PW-1600 фирмы "Филипс"). Очевидно, она обладает достоинствами схемы Иоганссона, но не требует шлифовки кристалла, благодаря чему может быть увеличена апертура кристалла, пропорционально которой возрастает светосила спектрометра.

Во всех рассмотренных выше методах разложения рентгеновского спектра кристалл-анализатор отражает излучение атомными плоскостями, параллельными его поверхности. При малых углах ϑ ($\sin \vartheta < 0,1$) его эффективная площадь становится малой, а применение схемы, работающей "на отражение", — нецелесообразным. Тогда преимущество получают методы, в которых излучение отражается от атомных плоскостей, проходя через кристалл.

Схема Кошуа построена с использованием принципа геометрии "на прохождение" (рис. 1.15). Излучение пробы через сходящийся в точке B многопластинчатый коллиматор K , попадает на кристалл-анализатор KA , отражающие плоскости которого перпендикулярны к его длинной стороне, изогнутой по радиусу R . Тогда на все плоскости, расположенные веерообразно, лучи падают под одинаковыми углами ϑ и под таким же углом ϑ отражается монохроматизированное излучение соответствующей длины волны, оно фокусируется вблизи точки F , симметричной точке B . Коллиматор K предотвращает попадание в детектор прямых лучей от пробы, что особенно важно при малых углах ϑ .

Рис. 1.15. Рентгенооптическая схема Кошуа.

Дефокусировка в схеме Кошуа возникает из-за отклонения поверхности кристалла от фокальной окружности и зависит от толщины кристалла b . Общая ширина дифракционного максимума составляет [28]:

$$\Delta\vartheta = 1,5 \delta\vartheta + \operatorname{tg} \vartheta b/R. \quad (1.10)$$

Однако аппаратное уширение обычно невелико, поэтому схема Кошуа обладает высокой разрешающей способностью. Она часто применяется в современной коротковолновой аппаратуре (длинноволновое излучение сквозь кристалл не проходит). По этому методу построены и кристалл-дифракционные гамма-спектрометры.

Схема Дю-Монда применяется, если возникает необходимость исследования коротковолнового излучения пробы очень малых размеров. Она является обратной схемой Кошуа (источник устанавливается в точку F на фокальном круге, а детектор больших размеров – на место пробы в схеме Кошуа).

В табл. 1.3 приведены данные по разрешению различных кристалл-дифракционных спектрометров для РСФА. Величина ΔE вычислена по формуле (1.9), ширина дифракционного максимума $\Delta\vartheta$ – по формулам из работы [28]. Как видно, по разрешению этот тип аппаратуры заметно превосходит даже лучшие образцы ППД, исключение составляет только спектрометр по Соллеру в коротковолновой области

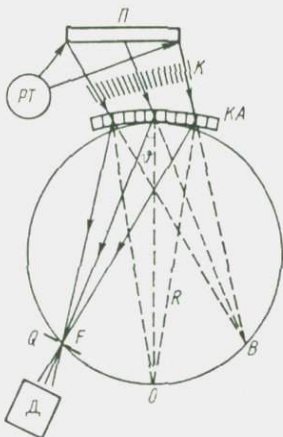


Таблица 1.3

РАЗРЕШЕНИЕ КРИСТАЛЛ-ДИФРАКЦИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ ДЛЯ РСФА

Схема	Параметры схемы, мм	Кристалл	Формула для расчета $\Delta\vartheta = \delta\vartheta + \Delta\vartheta_a$	ΔE , эВ, для линий	
				Sr $K \alpha_1$	Mn $K \alpha_1$
Соллера	$l = 125, s = 0,2$	LiF (200)	$\delta\vartheta + 2 \frac{s}{l}$	330	50
	$l = 125, s = 1$			1145	174
Иоганна		LiF (200)	$2 \delta\vartheta$	254	39
		Кварц (10 $\bar{1}1$)		64	11
Иоганссона		LiF (200)	$1,5 \delta\vartheta$	190	29
		Кварц (10 $\bar{1}1$)		48	8
Кошуа	$R = 400,$ $b = 0,15$	LiF (200)	$1,5 \delta\vartheta + \operatorname{tg} \vartheta \frac{b}{R}$	196	–
		Кварц (10 $\bar{1}1$)		54	–

(для Sr $K \alpha_1$ -линии). Особенно высокое разрешение дает применение совершенного кристалла кварца (10 $\bar{1}1$), но при этом светосила спектрометра уменьшается примерно в 3 раза, поскольку произведение $\Gamma\delta\vartheta$ у кварца (10 $\bar{1}1$) равно $15 \cdot 10^{-5}$, а у LiF (200) – $40 \cdot 10^{-5}$ (см. табл. 1.2). При конструировании спектрометров всегда находится разумный компромисс между разрешением и светосилой, так как от разрешения зависит мешающее влияние линий других элементов, а от светосилы – статистическая точность измерений.

1.2.4. Серийные кристалл-дифракционные спектрометры, квантометры и анализаторы

Исследование рентгеновского спектра в некотором диапазоне длин волны можно провести с определенным кристаллом-анализатором, непрерывно измеряя интенсивность отраженного от него излучения при постепенном изменении угла Брэгга. Спектрометры, построенные по этому принципу, называются сканирующими.

Другая возможность состоит в одновременном измерении интенсивности нескольких характеристических линий, каждая из которых выделяется отдельным каналом (кристаллом-анализатором, детектором и усилительно-регистрирующей схемой). Такие приборы называются многоканальными спектрометрами или квантометрами. Спектрометры с малым числом (1–3) фиксированных каналов получили название анализаторов.

Отечественная промышленность выпускает все виды кристалл-дифракционной аппаратуры для РСФА [28].

Спектрометр рентгеновский многоканальный СРМ-18 предназначен для анализа монокристаллов или прессованных из порошка проб на любые 12 элементов в диапазоне $Z = 12 \div 92$ (от магния до урана). Каждый из 12 его каналов настроен на линию *K*-или *L*-серии определяемого элемента, круг которых устанавливается при заказе прибора. Как и в других отечественных квантометрах, в каналах на легкие элементы ($Z = 12 \div 22$) применена схема Соллера, на более тяжелые – схемы Иоганна или Кошуа. Старое название прибора – КРФ-18 (квантометр рентгеновский флуоресцентный). Несколько лет назад были выпущены модели КРФ-11 и КРФ-17, отличающиеся меньшим числом каналов (6 и 8 соответственно).

СРМ-18 комплектуется ЭВМ СМ-1, которая в этом случае управляет порядком проведения анализа, рассчитывает концентрации определяемых элементов по измеренным скоростям счета, контролирует работу спектрометра и учитывает дрейф результатов по контрольному образцу, печатает результаты анализа на отчетных бланках.

Загрузочное устройство рассчитано на 12 проб, помещенных в кюветы. Стандартный диаметр образца – 40 мм. Предусмотрены кюветы для твердых (прессованных), порошковых и жидких проб (последние накрываются тонкой лавсановой пленкой).

Спектрометры СРМ-1 и СРМ-2 являются наиболее совершенными моделями отечественных многоканальных спектрометров, они выпущены небольшой серией. Дополнительные их преимущества по сравнению с СРМ-18 заключаются в возможности определения натрия ($Z = 11$), а СРМ-2 также в повышении интенсивности флуоресценции легких элементов за счет применения новой рентгеновской трубки РХВ-1 с изолированным от корпуса анодом, охлаждаемым деионизированной водой, и с заземленным катодом. Последнее обусловлено тем, что в трубке с заземленным катодом все обратно рассеянные электроны возвращаются на анод, что увеличивает интенсивность излучения, и не попадает на бериллиевое окно, а следовательно, окно не разрушается и может быть изготовлено достаточно тонким (0,2 мм), пропускающим длинноволновую часть спектра, которая эффективно возбуждает *K*-серии легких элементов. В остальном эти спектрометры аналогичны предыдущей модели.

Спектрометр СРМ-13 (старое название – автоматический квантометр КРФ-13) предназначен для проведения экспрессного РСФА пульп, суспензий и растворов непосредственно в потоке. На нем можно одновременно определять любые 6–8 элементов в диапазоне $Z = 24 \div 92$ (от хрома до урана). Спектрометрические каналы СРМ-13 устроены так же, как и в СРМ-18, в качестве детекторов применяются цинтилляционные счетчики.

Спектрометр построен по многопотоковой системе: каждый из 12 анализируемых потоков пропускается через отдельные кюветы, окна которых закрыты двухслойной майларовой пленкой. В процессе работы спектрометрическое устройство перемещается по заданной программе вдоль установленных в ряд кювет, останавливаясь против окон аналитических линий. Продолжительность анализа одного потока составляет в среднем 1 мин, включая перемещение спектрометрического устройства.

Спектрометр СРМ-20 предназначен для анализа различных твердых или порошкообразных материалов одновременно на любые восемь элементов в диапазоне $Z = 12 \div 30$ (от магния до цинка). Он является усовершенствованной и более универсальной модификацией 5-канального квантометра КРФ-1Б, разработанного ранее для цементной промышленности, и имеет примерно такие же аналитические параметры, как и другие квантометры типа СРМ.

Портативный спектрометр СПАРК-1 является единственной моделью сканирующего спектрометра, серийно выпускаемого отечественной промышленностью в настоящее время. Он построен по методу Иоганссона (см. рис. 1.13), но в отличие от традиционных спектрометров этого типа в нем использована острофокусная рентгеновская трубка БС-1 с прострельным анодом, которая приближена к пробе и поэтому создает очень высокую плотность первичного излучения на малой площади облучаемой поверхности. Для повышения светосилы облучаемая площадь помещена очень близко к входной щели Q_1 схемы Иоганссона; этим достигается достаточно высокая плотность потока вторичного излучения на кристалл-анализатор при использовании маломощной трубки БС-1 (до 5 Вт), которая даже не требует водяного охлаждения, так как теплоотвод от анода осуществляется за счет рассеяния энергии. Этим и обеспечивается портативность прибора по сравнению с другими кристалл-дифракционными спектрометрами (его масса 85 или 105 кг в зависимости от ВИП, который дает максимальное напряжение 25 или 35 кВ).

Сканирующий спектрометрический канал с кристаллом LiF (200) и отпаянным пропорциональным счетчиком имеет диапазон брэгговских углов $\vartheta = 10 \div 45^\circ$, что соответствует диапазону $\lambda = 0,070 \div 0,285$ нм, в который попадают линии К-серии элементов с $Z = 22 \div 38$ (от титана до стронция) и L-серии элементов с $Z = 56 \div 92$ (от бария до урана).

Светосильная рентгеновская схема Иоганссона применена также в портативном автоматическом рентгеновском квантометре АРК [28], предназначенном для анализа различных материалов на 12 элементов от натрия до урана. АРК разработан НПО "Буревестник" в комплекте с вычислительным комплексом "Искра-125", встроенным в прибор.

Анализатор рентгеновский флуоресцентный АРФ-6 был разработан специально для геологических и геохимических исследований, при которых необходимы определения ряда рудных, редких и рассеянных элементов. Анализатор является усовершенствованным вариантом предшествующей модели ФРА-4М, которая в свою очередь создавалась на основе анализатора ФРА-1 и сканирующего спектрометра ФРС-2.

В анализаторе установлена рентгеновская трубка БХВ-6 с боковым окном, дающая мощный поток первичного излучения. Спектрометрическое устройство АРФ-6 [28], построенное по схеме Кошуа, позволяет при использовании кристалла кварца (1011) получить высокое разрешение в диапазоне $\lambda = 0,04 \div 0,18$ нм.

Аналитическая линия одного из двух определяемых элементов и линия сравнения (внутренний стандарт) – рассеянное на пробе характеристическое излучение анода рентгеновской трубки – выделяются одновременно на фокальном круге с помощью приемных щелей и могут последовательно регистрироваться сцинтилляционным счетчиком. Набор сменных щелевых устройств, входящий в комплект анализатора, позволяет проводить количественный анализ следующих групп элементов: U, Th, Pb, Rb, Sr, As (трубка с молибденовым анодом); U, Zr, Y, Nb, Mo (с серебряным анодом); Cu, Zn (с вольфрамовым анодом). Конструкция спектрометрического устройства позволяет перестраиваться на любые другие элементы от ${}_{26}\text{Fe}$ до ${}_{92}\text{U}$.

Приборы типа АРФ широко используются во многих лабораториях геологических организаций.

В СССР серийная кристалл-дифракционная аппаратура разрабатывается в НПО "Буревестник", а изготавливается на опытных заводах "Буревестник" (Ленинград) и "Красный Октябрь" (Одесса) и в ПО "Научприбор" (Орел). Вся аппаратура заказывается через Союзглавприбор.

Разнообразную кристалл-дифракционную аппаратуру для РСФА выпускают многие зарубежные фирмы ("Карл Цейс", ГДР; "Филипс", Голландия – США; АРЛ, Швейцария – США; "Хилгер", Англия; "Ригаку" и "Джеол", Япония; "Сименс", ФРГ, и др.). Здесь представляется целесообразным кратко остановиться только на

трех моделях: приборах VRA предприятия "Карл Цейс", которые поставляются в СССР и имеются во многих лабораториях, и двух последних моделях PW-1400 и PW-1600 фирмы "Филипс", которые характеризуют самые последние достижения рентгеноспектрального приборостроения.

Универсальные всеволновые спектрометры VRA представляют собой автоматизированные сканирующие спектрометры по схеме Соллера. По мере совершенствования прибора выпускались модели VRA-1, -2, -20; последней разработкой является аппарат VRA-30, позволяющий определять все элементы, начиная со фтора, т.е. рабочий диапазон $\lambda < 2$ нм. Прибор комплектуется загрузочным устройством на 10 или 94 образца и кристаллодержателем на различные кристаллы (8 позиций), ассортимент кристаллов: LiF (200, 220, 420), EDDT, ADP; PET, KAP, RAP, TIAP, Ge, Si, SiO₂ (10 $\bar{1}$ 1, 13 $\bar{4}$ 0), NaCl, графит, Pb-стеарат. Прибор управляется с помощью микропроцессора со специальной клавиатурой или ЭВМ с объемом памяти 28 кБ и работает автоматически.

Универсальный спектрометр PW-1400 является в настоящее время одним из самых совершенных сканирующих приборов. Его волновой диапазон $\lambda = 0,02 \div 2$ нм, т.е. возможен анализ всех элементов, начиная со фтора. Построенный по схеме Соллера, он комплектуется шестью сменными кристаллами (обычно, LiF (200) и (220), PET, TIAP, Ge, EDDT). Применяемые трубки (чаще всего с Rh-анодом) работают при напряжениях до 100 кВ. Для улучшения разрешения предусмотрена установка вторичного коллиматора перед детектором.

Спектрометр комплектуется настольным калькулятором, миникомпьютером или ЭВМ PDP 11/04, в зависимости от потребностей лаборатории. Управление спектрометром полностью автоматизировано: есть, например, программа для измерения любых 63 линий и расчета концентраций 25 элементов в 72 пробах (максимальное число); при реализации такой программы прибор автоматически работает примерно 36 ч.

Для прибора характерна высокая стабильность рабочих параметров и воспроизводимость результатов, а также высокая чувствительность, например предел обнаружения элементов с $Z = 30 \div 40$ в легкой основе MgO составляет $(3 \div 7) \cdot 10^{-5} \%$.

Многоканальный спектрометр PW-1600 предназначен для экспрессного определения 28 любых элементов в диапазоне $Z = 9 \div 92$ (от фтора до урана). Обычно в спектрометре устанавливается 28 фиксированных каналов с кристаллами, изогнутыми по логарифмической спирали, но два из них могут быть заменены двумя сканирующими каналами, что расширяет возможности прибора. В спектрометре используется рентгеновская трубка с родиевым анодом, охлаждаемым деионизированной водой (катод заземлен). Пробы для измерений устанавливаются автоматически с помощью загрузочного устройства на 72 образца. Спектрометр PW-1600, так же как и описанная выше модель PW-1400, комплектуется различными вычислительными средствами. Во многих производственных задачах PW-1600 является идеальным средством аналитического контроля, например при экспозиции 10 с его производительность с учетом времени на смену образца составляет 180 проб/ч (на 28 элементов!). В таких условиях необходимо только высокопроизводительное устройство для автоматической подготовки проб.

1.3. ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

Анализ современного состояния рентгеноспектрального приборостроения показывает, что существуют две основные тенденции развития рентгенофлуоресцентного метода и аппаратуры.

Для условий стационарных лабораторий, анализирующих большое количество разнообразных проб на широкий круг элементов, создается автоматизированная кристалл-дифракционная аппаратура, построенная по традиционному рентгенооптическим схемам с мощными высоковольтными источниками питания и рентгеновскими трубками. Если при этом решаются разнообразные аналитические и научные задачи, преимущество получают универсальные спектрометры с программным управлением (например, VRA-30, PW-1400 и др.). Когда круг определяемых элемен-

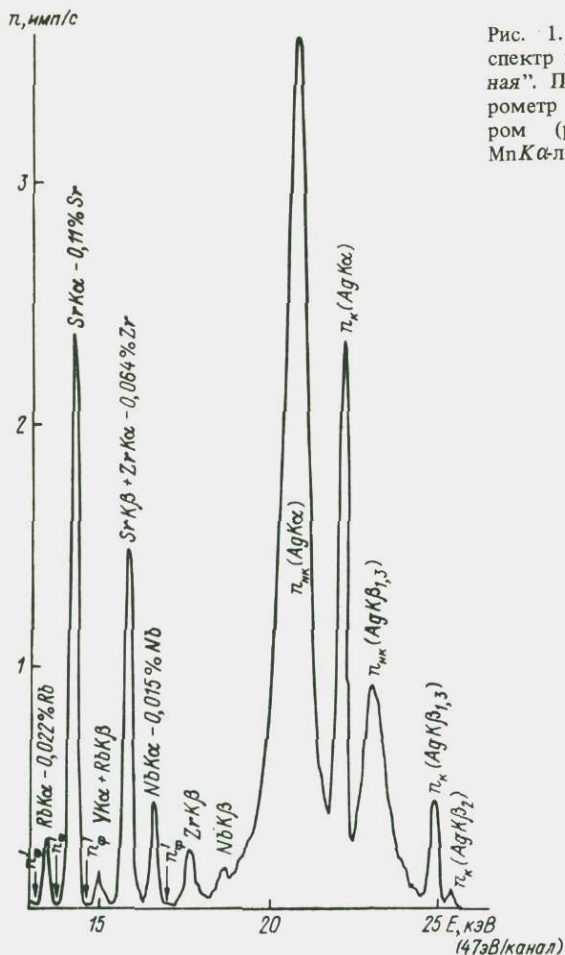


Рис. 1.16. Энергодисперсионный спектр пробы "Хибины—генеральная". Полупроводниковый спектрометр AF-13 с Si(Li) - детектором (разрешение 150 эВ по $MnK\alpha$ -линии), источник ^{109}Cd .

тов остается постоянным, но требуется очень высокая производительность, обычно применяются многоканальные спектрометры (СРМ-18, РW-1600) или анализаторы (АРФ-6), которые вместе с ЭВМ представляют собой мощные аналитические комплексы.

Другая тенденция состоит в создании портативных и мобильных средств РСФА—малогабаритных спектрометров, построенных как по кристалл-дифракционным схемам (СПАРК), так и бездифракционных с маломощными рентгеновскими трубками (типа КРАБ, БАРС) и радиоизотопами (СРП-1, БРА, "Минерал", "Тагара"). Такие приборы проигрывают спектрометрам традиционного типа в избирательности, чувствительности определений и в большинстве случаев в производительности, но зато могут использоваться в полевых и нестационарных лабораториях, приближенных к местам отбора проб. Это направление интенсивно развивается в СССР. Особенно широкое распространение получил радиоизотопный рентгенофлуоресцентный, или рентгенорадиометрический, метод (РРМ), который применяется при полевых исследованиях [17, 23].

Развитие второго направления рентгенофлуоресцентного метода позволяет решить часть задач более оперативно и простыми аналитическими средствами. Однако традиционное направление лабораторного РСФА благодаря высокому разрешению

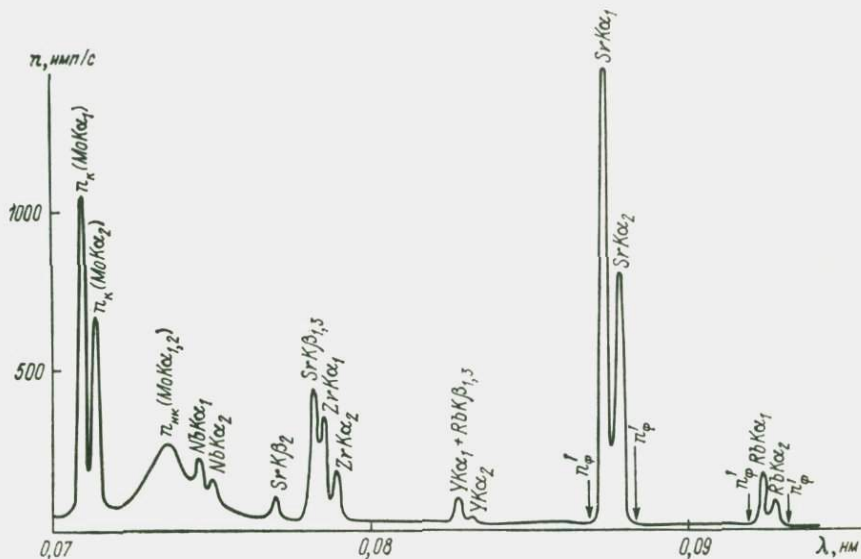


Рис. 1.17. Волноводисперсионный спектр пробы "Хибины-генеральная". Спектрометр ФРС-2, схема Кошуа с кристаллом кварца (10 $\bar{1}$ 1), трубка БХВ-6 Мо (45 кВ, 40 мА).

и универсальности кристалл-дифракционной аппаратуры остается основным и позволяет решать самые сложные аналитические задачи, возникающие при геологических и геохимических исследованиях.

В дальнейшем теория и методика РСФА будут изложены применительно к традиционному направлению в анализе, но теория является, естественно, универсальной и может быть применена для любой модификации метода.

И в заключение обзора рентгеноспектральной аппаратуры сравним возможности энергетической и волновой дисперсии рентгеновского спектра. На рис. 1.16 и 1.17 приведены два спектра одной пробы: первый (рис. 1.16) получен на полупроводниковом спектрометре с наилучшим для настоящего времени разрешением, второй (рис. 1.17) – на сканирующем спектрометре по схеме Кошуа, являющейся одной из самых разрешающих кристалл-дифракционных схем. Разным является и возбуждение: радиоизотоп кадмий-109, практически излучающий только $Ag K \alpha$ - и $K \beta$ -линии, и рентгеновская трубка с молибденовым анодом, дающая смешанное излучение (тормозное и характеристическое). Естественно, что эти спектры различаются по характеру фона (рассеянного излучения) и по интенсивности характеристических линий. Здесь только отметим значительно большую разрешимость волноводисперсионного спектра (см. рис. 1.17), на котором видны практически все линии K -серии определяемых элементов (Nb, Zr, Y, Sr), в то время как на энергодисперсионном аппаратном спектре (см. рис. 1.16) многие линии сливаются и регистрируются в одном фотопике. Совершенно очевидно, что при использовании кристалл-дифракционной аппаратуры учет взаимного влияния элементов будет более правильным, а результаты анализа – более точными.

ТЕОРИЯ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

В РСФА применяется фотонное возбуждение, т.е. исследуемое вещество (проба) облучается электромагнитным излучением рентгеновской трубки или радиоизотопа. Эти источники первичного возбуждающего излучения всегда имеют немонахроматический спектр, но вся теория РСФА основана на формулах для монохроматического источника, так как любой сложный спектр можно представить как совокупность монохроматических линий.

2.1. РЕНТГЕНОВСКАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ПРИ МОНОХРОМАТИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Уровень монохроматического рентгеновского излучения с энергией фотонов (квантов) E можно характеризовать плотностью потока n , фотон·см⁻²·с⁻¹, интенсивностью $I = nE$, кэВ·см⁻²·с⁻¹, или потоком, который при равномерной плотности равен nS , фотон·с⁻¹, где S — площадь потока. В литературе по рентгеноспектральному анализу чаще используется интенсивность. Однако измеряемая в реальных условиях скорость счета (имп·с⁻¹) с точностью до постоянных множителей пропорциональна плотности потока и потоку излучения через детектор. Поэтому в дальнейшем для количественных теоретических оценок будем использовать поток, а для качественной характеристики употреблять также привычный термин "интенсивность".

Если исследуемая проба облучается монохроматическим излучением рентгеновской области спектра ($E < 120$ кэВ, $\lambda > 0,01$ нм), наблюдается практически только два вида взаимодействия: фотоэлектрическое (истинное) поглощение, когда фотон всю энергию передает одному из связанных электронов атома, выбивая фотоэлектрон и ионизируя атом, и рассеяние на атомных электронах, после которого фотон отклоняется от первоначального направления. Вероятность этих взаимодействий с атомом некоторого элемента определяется атомными коэффициентами (сечениями) фотоэлектрического поглощения τ_a и рассеяния σ_a . Сумма этих величин $\mu_a = \tau_a + \sigma_a$, характеризующая вероятность любого взаимодействия с атомом, в результате которого квант выбывает из первичного направленного пучка, называется атомным коэффициентом или сечением ослабления.

Сечения взаимодействия при определенном значении E являются

атомными константами элемента, так же как и массовые коэффициенты, которые могут быть вычислены как произведения числа атомов в 1 г чистого элемента на соответствующее сечение:

$$\mu_m = \frac{N_0}{A} \mu_a; \quad \tau_m = \frac{N_0}{A} \tau_a; \quad \sigma_m = \frac{N_0}{A} \sigma_a, \quad (2.1)$$

где $N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро; A – атомная масса элемента.

Массовые коэффициенты взаимодействия излучения с пробой, состоящей из нескольких k -элементов, каждый из которых имеет массовую долю C_k (доля элемента в общей массе пробы), могут быть рассчитаны через массовые коэффициенты этих k -элементов по известным формулам:

$$\mu_m = \sum_k C_k \mu_m^k; \quad \tau_m = \sum_k C_k \tau_m^k; \quad \sigma_m = \sum_k C_k \sigma_m^k. \quad (2.2)$$

Кроме атомных и массовых коэффициентов для характеристики взаимодействия используются линейные коэффициенты, которые зависят от плотности пробы ρ :

$$\mu = \mu_m \rho; \quad \tau = \tau_m \rho; \quad \sigma = \sigma_m \rho. \quad (2.3)$$

2.1.1. Возбуждение рентгеновской флуоресценции

Фотоэлектрическое поглощение происходит только на тех атомных электронах q , энергия связи которых E_q меньше энергии падающего фотона E (а соответствующая длина волны $\lambda_q > \lambda$). При $\lambda > \lambda_q$ фотоэффект на электронах q -уровня становится невозможным, и величина τ_a при $\lambda = \lambda_q$ резко изменяется в S_q раз, образуя на графике $\tau_a(\lambda)$ так называемые края поглощения (рис. 2.1).

Если $\lambda < \lambda_K$, фотопоглощение будет происходить на всех электронах атома и сечение фотоэффекта является суммой парциальных сечений всех электронных уровней:

$$\tau_a = \tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \tau_{M_I} + \dots = \sum_q \tau_q. \quad (2.4)$$

При $\lambda_K < \lambda < \lambda_{L_I}$ фотоэффект на K -электронах не происходит, при $\lambda_{L_I} < \lambda < \lambda_{L_{II}}$ из этого процесса выбывают L_I -электроны и т.д.

Положение q -края поглощения определяется в основном энергией кулоновского взаимодействия q -электронов с ядром атома, которая для каждой оболочки увеличивается пропорционально квадрату атомного номера элемента Z^2 ($\sqrt{E_q} \sim Z$ – закон Мозли для рентгеновских уровней). Относительное изменение величины τ_a при переходе через q -край поглощения количественно характеризуется скачком поглощения $S_q = \tau_a(\lambda_q)/\tau_a'(\lambda_q)$, где $\tau_a(\lambda_q)$ – коэффициент с коротковолновой

Таблица 2.1

К-СКАЧКИ ПОГЛОЩЕНИЯ [8]
И ДОЛИ ПОГЛОЩЕНИЯ
НА К-УРОВНЕ

Элемент	S_K	$r_K = \frac{S_K^{-1}}{S_K}$
9F	17,4	0,943
13Al	13,1	0,924
20Ca	9,75	0,897
26Fe	8,32	0,880
42Mo	6,48	0,846
56Ba	5,71	0,824
74W	5,19	0,808
92U	4,86	0,794

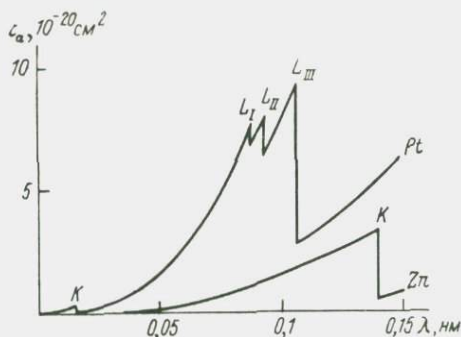


Рис. 2.1. Зависимость атомных коэффициентов τ_a фотоэлектрического поглощения платины и цинка от длины волны λ .

стороны от λ_q , а $\tau'_a(\lambda_q)$ — с длинноволновой (см. рис. 2.1). Очевидно, что доля q -электронов в фотоэлектрическом поглощении при $\lambda < \lambda_q$ может быть оценена как

$$r_q = \frac{\tau_a(\lambda_q) - \tau'_a(\lambda_q)}{\tau_a(\lambda_q)} = \frac{S_q - 1}{S_q} \quad (2.5)$$

Наибольшие скачки поглощения наблюдаются на K -краях (см. рис. 2.1, табл. 2.1).

Как видно, S_K убывает с увеличением Z . Соответственно уменьшаются и r_K -доля K -уровня в фотопоглощении, но она остается достаточно высокой и для урана равна 0,794, т.е. в 79,4 % случаев поглощение происходит на двух K -электронах атома урана, на 90 остальных электронов приходится только 20,6 %. А у легких элементов r_K приближается к 1, поскольку вес двух K -электронов в общем их числе возрастает. Следовательно, если $\lambda < \lambda_K$, фотопоглощение происходит в основном на K -оболочке, что приводит к ее интенсивной ионизации.

Значительно меньшие скачки поглощения наблюдаются на L -подуровнях (см. рис. 2.1, табл. 2.2). Произведение частных L -скачков дает полный L -скачок поглощения

$$S_L = S_{L1} S_{L2} S_{L3} \quad (2.6)$$

Как видно из табл. 2.2, r_L -доля всего L -уровня в поглощении достаточно велика, что связано с большим количеством электронов на нем (всего восемь электронов). Естественно, четыре электрона L_{III} -подуровня поглощают сильнее, чем два электрона L_I или L_{II} -подуровня.

Между краями поглощения величина τ_a меняется плавно, примерно пропорционально λ^3 (более точные значения показателя степени несколько меньше 3 [6]). Следовательно, вероятность ионизации q -уровня атома в результате фотоэффекта максимальна вблизи q -края поглощения (разу-

Таблица 2.2

L -СКАЧКИ ПОГЛОЩЕНИЯ [8] И ДОЛИ ФОТОПОГЛОЩЕНИЯ
НА L -УРОВНЕ

Элемент	S_{L1}	S_{L2}	S_{L3}	S_L	$r_L = \frac{S_L - 1}{S_L}$
50Sn	1,20	1,40	3,10	5,21	0,803
56Ba	1,20	1,40	2,93	4,92	0,797
65Tb	1,20	1,40	2,73	4,58	0,782
74W	1,20	1,40	2,58	4,33	0,769
82Pb	1,20	1,40	2,47	4,15	0,759
92U	1,20	1,40	2,37	3,98	0,749

меется, с коротковолновой стороны) и быстро убывает по мере уменьшения λ (увеличения E).

При фиксированном значении λ сечение фотопоглощения очень сильно зависит от номера элемента. Когда $\lambda < \lambda_K$ самого тяжелого из рассматриваемых элементов, $\tau_a \sim Z^{3,94}$ [6]. Приблизительно такая же зависимость ($\tau_a \sim Z^{4,3}$) наблюдается в интервале $\lambda_K < \lambda < \lambda_{L1}$, а также в интервалах между другими краями поглощения. Поэтому формула

$$\tau_a \approx CZ^4 \lambda^3, \quad (2.7)$$

где C — постоянная, меняющаяся при переходе через край поглощения [6], в общем случае достаточно хорошо описывает зависимость $\tau_a(Z, \lambda)$ и может быть использована для приближенных теоретических оценок.

Фотоэлектрическое поглощение первичного излучения в пробе приводит к ионизации внутренних электронных уровней атомов пробы, т.е. к возбуждению атомов на соответствующий рентгеновский (начальный) q -уровень, с энергией, равной энергии связи удаленного из атома электрона E_q . Это возбуждение в течение $10^{-16} - 10^{-7}$ с снимается путем заполнения вакансии на q -уровне электроном с другого, более удаленного от ядра, f -уровня, и атом переходит в f -состояние с энергией E_f .

Уменьшение энергии атома на величину $\Delta E = E_q - E_f$ при $q \rightarrow f$ -переходе может сопровождаться испусканием электромагнитного излучения с энергией $E_{qf} = \Delta E$ — вторичного рентгеновского характеристического излучения, или рентгеновской флуоресценции (радиационный переход). Линии с одинаковым начальным состоянием объединяются в серии (K , L , M и т.д.). Типичный пример радиационного перехода $K \rightarrow L_{III}$, при котором атом излучает квант с энергией, равной $E_K - E_{L_{III}}$, так называемую $K\alpha_1$ -линию, являющуюся самой интенсивной линией K -серии. Энергия каждой характеристической линии пропорциональна Z^2 ($\sqrt{E_{qf}} \sim Z$ — закон Мозли для рентгеновских линий).

Радиационные переходы из одного начального q -состояния во все разрешенные конечные f -состояния происходят с разной вероятностью, поэтому i -линии одной q -серии имеют разную интенсивность. В справоч-

Таблица 2.3

ВЕРОЯТНОСТИ p_{Ki} ИЗЛУЧЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ К-СЕРИИ
(РАСЧЕТ ПО [50])

Элемент	α_3	α_2	α_1	β_3	β_1	β_5	β_2	β_4	$K \rightarrow O_{II, III}$
$^3\text{Li}-^{12}\text{Mg}$		1,00							
^{13}Al		0,333	0,667						
^{16}S		0,320	0,635	0,015	0,030				
^{20}Ca		0,304	0,600	0,030	0,064				
^{26}Fe		0,302	0,591	0,036	0,071				
^{30}Zn		0,302	0,788	0,037	0,073				
^{36}Kr		0,296	0,570	0,042	0,081	0,0003	0,011		
^{42}Mo		0,292	0,556	0,045	0,088	0,0005	0,019		
^{50}Sn	$2 \cdot 10^{-5}$	0,289	0,540	0,049	0,095	0,0009	0,026	0,0001	0,0006
^{56}Ba	$4 \cdot 10^{-5}$	0,287	0,528	0,050	0,098	0,0013	0,031	0,0003	0,0045
^{65}Tb	0,0001	0,288	0,516	0,053	0,102	0,0019	0,034	0,0004	0,0045
^{74}W	0,0002	0,290	0,505	0,054	0,105	0,026	0,036	0,0006	0,0054
^{82}Pb	0,0005	0,294	0,493	0,055	0,106	0,0033	0,039	0,0009	0,0073
^{92}U	0,0011	0,299	0,477	0,055	0,108	0,0041	0,042	0,0012	0,0099

Таблица 2.4

ВЕРОЯТНОСТИ p_{Li} ИЗЛУЧЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ L-СЕРИИ
(РАСЧЕТ ПО РАБОТЕ [50])

Элемент	L_I -подуровень		L_{II} -подуровень		L_{III} -подуровень			
	β_4	β_3	β_1	γ_1	l	α_2	α_1	β_2
^{29}Cu	0,345	0,633	0,945	—	0,057	0,094	0,852	—
^{42}Mo	0,313	0,539	0,933	0,031	0,035	0,094	0,833	0,028
^{50}Sn	0,311	0,506	0,865	0,104	0,032	0,087	0,771	0,091
^{56}Ba	0,304	0,470	0,835	0,135	0,031	0,084	0,744	0,117
^{65}Tb	0,315	0,444	0,827	0,144	0,034	0,083	0,735	0,124
^{74}W	0,328	0,410	0,815	0,152	0,038	0,082	0,721	0,127
^{82}Pb	0,337	0,368	0,788	0,161	0,041	0,079	0,698	0,134
^{92}U	0,350	0,303	0,762	0,172	0,046	0,076	0,671	0,141

никах часто приводятся относительные интенсивности (по отношению к наиболее яркой α_1 -линии), однако для расчета интенсивности или потока i -линии нужно знать вероятность ее излучения: p_{qi} -долю i -линии в общем числе фотонов q -серии. ($\sum p_{qi} = 1$). Вероятности излучения линий К-серии (p_{Ki}), приведенные в табл. 2.3, являются атомными константами, поскольку К-уровень одиночный.

Для сложных уровней (L , M и т.д.) яркость i -линии во всей серии будет зависеть от числа начальных ионизаций. Например, при облучении атомов элемента A , имеющего L_{III} - и L_{II} -края с длинами волн $\lambda_{L_{III}}^A$ и

$\lambda_{L_{II}}^A$, фотонами с λ , расположенной между этими краями ($\lambda_{L_{III}}^A > \lambda > \lambda_{L_{II}}^A$), будет возбуждаться только L_{III} -край и возникнут L_{a_1} -кванты (вследствие перехода $L_{III} \rightarrow M_V$), а у фотонов β_1 -линии ($L_{II} \rightarrow M_{IV}$) и других линий, образующихся за счет ионизации L_{II} и L_{III} , оболочек не будет. Поэтому приводить относительную интенсивность линий всей L -серии имеет смысл только для определенного способа возбуждения (в справочниках обычно фигурируют данные для электронного возбуждения). А для расчета потока линий L -серии необходимо знать вероятность излучения i -линии при ионизации каждого подуровня (табл. 2.4), а также начальное распределение вакансий на отдельных подуровнях. В табл. 2.4 приведены p_{Li} для интенсивных линий, имеющих практическое значение, по каждому L -подуровню ($\sum p_{Li} = 1$, если учесть и слабые линии).

Вероятность ω_q всех радиационных переходов из определенного начального q -состояния во все возможные конечные f -состояния называется выходом или отдачей флуоресценции q -уровня. Выход флуоресценции можно определить как отношение числа радиационных переходов к общему числу ионизаций на q -уровень. Для одиночного уровня или подуровня величина ω_q является атомной константой.

Другим способом снятия возбуждения атома на внутренний уровень являются безрадиационные оже-переходы, при которых электромагнитное излучение не происходит, а из атома выбрасывается еще один электрон, называемый оже-электроном. Примером оже-перехода является переход, при котором вакансия на K -уровне заполняется L_{III} -электроном, а выделяющаяся при этом энергия затрачивается на удаление L_I -электрона (записывается так: $K \rightarrow L_I L_{III}$). Этот процесс можно представить как самопоглощение атомом собственно рентгеновского кванта, т. е. как внутренний фотоэффект, поэтому оже-электроны называются также вторичными фотоэлектронами. В результате атом оказывается в состоянии двойной ионизации ($L_I L_{III}$), причем вакансии образуются на внешних по отношению к начальному (q) уровнях. Такие переходы происходят при ионизации любых уровней (как одиночного K -уровня, так и сложных L, M, N, \dots).

Безрадиационные переходы другого типа происходят при ионизации внутренних подуровней сложных электронных оболочек атомов. Это так называемые переходы Костера—Кронига, в результате которых атом переходит в состояние с двойной ионизацией, но одна из образовавшихся вакансий располагается на более внешней подоболочке того же уровня, который был ионизирован первично (фактически они являются разновидностью оже-переходов [6], но чаще рассматриваются отдельно [48]). Примеры таких безрадиационных переходов: $L_I \rightarrow L_{II} M_{IV}$, $L_{II} \rightarrow L_{III} M_V$.

При возбуждении одиночного K -уровня переходов Костера—Кронига не бывает, а происходят только радиационные с вероятностью ω_K и оже-переходы с вероятностью a_K . Поэтому

$$\omega_K + a_K = 1, \quad (2.8)$$

причем оба слагаемых являются атомными константами.

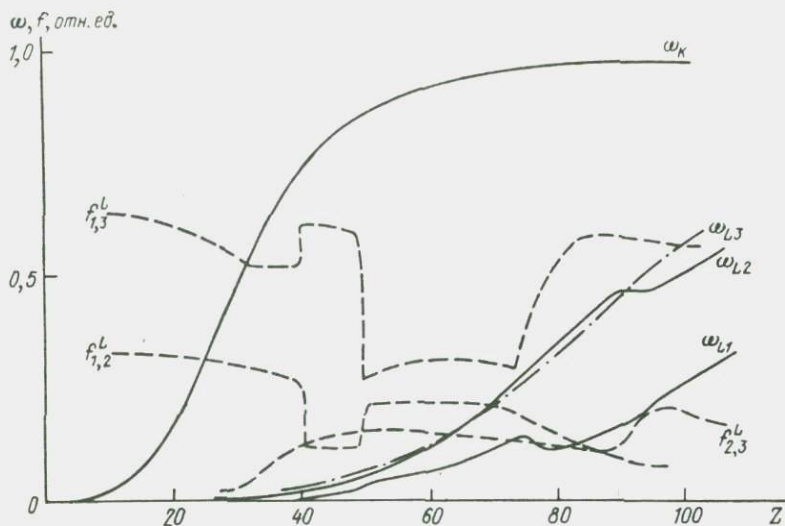


Рис. 2.2. Зависимость отдачи флуоресценции ω для K -уровня и L -подуровней и вероятности переходов Костера–Кронига f для L -подуровней от атомного номера.

Такое же равенство справедливо и для последних подуровней сложных уровней (L_{III} , M_V , N_{VII} и т.д.), например для L_{III} -подуровня

$$\omega_{L_3} + a_{L_3} = 1. \quad (2.9)$$

Для остальных подуровней сложных оболочек начальное возбуждение снимается всеми возможными путями. Так, для L_I -подуровня

$$\omega_{L_1} + a_{L_1} + f_{L_1} = \omega_{L_1} + a_{L_1} + (f_{1,2}^L + f_{1,3}^L) = 1, \quad (2.10)$$

где $f_{1,2}^L$ и $f_{1,3}^L$ определяют вероятности переходов Костера–Кронига с вторичной ионизацией L_{II} - и L_{III} -подоболочек соответственно. Аналогично для L_{II} -подоболочки

$$\omega_{L_2} + a_{L_2} + f_{L_2} = \omega_{L_2} + a_{L_2} + f_{2,3}^L = 1. \quad (2.11)$$

В формулах (2.8)–(2.11) все слагаемые являются атомными константами. Необходимые для расчета потока линий K - и L -серии значения ω и f приведены на рис. 2.2 и прил. I и II. Как видно, ω увеличивается с ростом Z (см. рис. 2.2) и соответственно уменьшается вероятность безрадиационных переходов с испусканием вторичных электронов. Эта закономерность объясняется уменьшением вероятности внутреннего фотоэффекта в более тяжелых элементах, у которых характеристическое излучение является коротковолновым и слабо поглощается. Для легких элементов ($Z = 3 \div 17$) $\omega_K < 0,1$ (см. прил. I), т.е. менее 10% K -ионизаций сопровождается испусканием характеристического излучения, поэтому K -спектры легких элементов имеют низкую интенсивность. Из-за

низких значений ω_L интенсивность L -серии при равном числе начальных ионизаций ниже, чем интенсивность K -серии тех же элементов.

Поскольку ω_L для разных L -подуровней имеют разные значения (см. рис. 2.2, прил. II), выход флуоресценции для всего L -уровня будет зависеть от начального распределения ионизаций, которое затем осложняется переходами Костера–Кронига. Введение понятия среднего выхода флуоресценции $\bar{\omega}_L$ имеет смысл только при определенном способе возбуждения. В связи с этим формулы для расчета потока линий L -серии сложнее, чем для K -серии, возникающей при ионизации одиночного K -уровня.

2.1.2. Расчет потока флуоресцентного излучения K -серии

В реальных условиях РСФА относительное расположение источника первичных квантов, пробы и детектора флуоресцентного излучения (так называемая геометрия измерений) может быть различным. При выводе основной формулы [6; 20] геометрические условия измерений упрощаются: рассматривается параллельный поток первичных квантов с энергией E_1 (длиной волны λ_1), который направлен на поверхность пробы под углом φ . Параллельным полагается также и поток регистрируемого вторичного излучения, отбираемого под углом ψ к поверхности пробы. Эти упрощения достаточно обоснованы, поскольку влияние расходимости потока первичного излучения даже при значительном приближении пробы к окну рентгеновской трубки невелико [12]. Поэтому углам φ – падения первичного и ψ – отбора вторичного излучения можно приписать конкретные значения, которые при заметной расходимости реальных потоков соответствуют средним углам.

Ход лучей первичного и регистрируемого вторичного излучения в плоскости, перпендикулярной к поверхности пробы, которая имеет форму таблетки толщиной m , показан на рис. 2.3. Если исследуемая проба сложена гомогенным веществом, в ней равномерно рассеяны атомы определяемого элемента A , K -край которого ионизируется первичным излучением ($\lambda_K^A > \lambda_1$). Тогда в элементарном слое dx , находящемся на глубине x от поверхности пробы, будет возбуждаться вторичное характеристическое излучение – рентгеновская флуоресценция элемента A , состоящая из линий K -серии. Как видно на рис. 2.3, из-за коллимации первичного и вторичного потоков детектором может быть зарегистрировано излучение только от заштрихованной части слоя dx , а следовательно, только от части объема пробы, которой в плоскости чертежа соответствует треугольник ABC . Его основание AB является проекцией на эту плоскость облучаемой поверхности пробы s_0 , а высота треугольника $OC = D$ определяет предельную глубину, с которой в данных условиях может быть зарегистрировано вторичное излучение.

Плотность потока первичного излучения, имеющая на поверхности пробы значение n_1 , фотон·см⁻²·с⁻¹, на глубине x за счет ослабления на пути $x/\sin \varphi$ уменьшится до

$$n_1^x = n_1 e^{-\mu_1 x / \sin \varphi}, \quad (2.12)$$

Рис. 2.3. К выводу основной формулы РСФА.

где μ_1 — линейный коэффициент ослабления пробой первичного излучения.

Это излучение, попадая в слой dx , поглощается атомами этого слоя. Число поглощенных в единицу времени квантов в заштрихованной части слоя dx пропорционально n_1^x , τ_1 , толщине слоя dx и облучаемой поверхности этой части слоя $s_x = s_0(1 - x/D)$:

$$dn_1^T = \tau_1 n_1^x s_x dx. \quad (2.13)$$

Поскольку каждый из поглощенных квантов ионизирует один атом, то в результате в слое dx образуется такое же число ионизированных атомов всех элементов, слагающих пробу. Число ионизаций атомов элемента A на K -уровень, в результате которых возникают фотоны K -серии, пропорционально τ_1^A — линейному коэффициенту поглощения первичного излучения в чистом элементе A , C_A^V — объемной доле элемента A в общем объеме пробы и r_K^A — доле K -уровня в общем поглощении излучения атомами элемента A :

$$dn_A^K = r_K^A \tau_1^A C_A^V n_1^x s_x dx. \quad (2.14)$$

Число квантов определенной i -линии K -серии элемента A с длиной волны λ_i^A (энергией E_i^A), возникающих в единицу времени в заштрихованной части слоя dx , составит

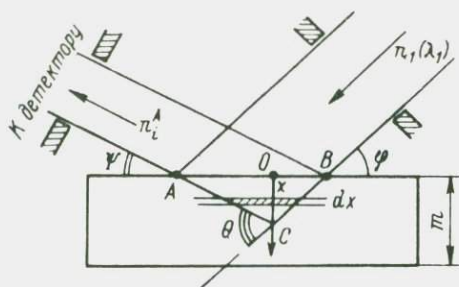
$$(dn_i^A)_x = \omega_K^A p_{Ki} dn_A^K, \quad (2.15)$$

где ω_K^A и p_{Ki}^A — выход флуоресценции K -уровня и вероятность испускания i -линии K -серии элемента A .

Это излучение практически изотропно излучается в телесный угол 4π . К детектору будет выходить лишь его часть $\Omega/(4\pi)$ (Ω — телесный угол, под которым из пробы виден детектор или кристалл-анализатор), ослабленная пробой на пути $x/\sin\psi$. Поэтому поток i -излучения к детектору от элементарного слоя dx будет равен

$$dn_i^A = \frac{\Omega}{4\pi} (dn_i^A)_x e^{-\mu_i x/\sin\psi} = \frac{\Omega}{4\pi} n_1 r_K^A \tau_1^A C_A^V \omega_K^A p_{Ki} s_0 \times \\ \times (1 - x/D) e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin\varphi} + \frac{\mu_i}{\sin\psi}\right)x} dx, \quad (2.16)$$

где μ_i — линейный коэффициент ослабления пробой i -линии.



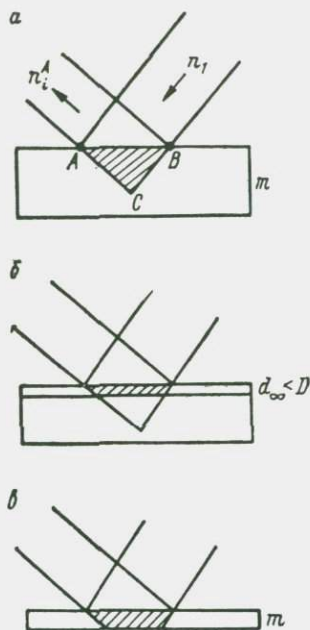


Рис. 2.4. Различные варианты излучающего объема пробы (заштриховано).

Заменяя линейные коэффициенты поглощения и ослабления массовыми и объемную долю C_A^V элемента A массовой C_A ($C_A = C_A^V \rho / \rho_A$, где ρ и ρ_A — плотность пробы и чистого элемента A), имеем

$$dn_i^A = k_i n_1 \tau_{m1}^A C_A \rho (1 - x/D) \times e^{-(\mu_{m1}/\sin \varphi + \mu_{mi}/\sin \psi) \rho x} dx, \quad (2.17)$$

где $k_i = [\Omega / (4\pi)] s_o r_K^A \omega_K^A p_{Ki}^A$; τ_{m1}^A — массовый коэффициент ослабления первичного излучения в чистом элементе A ; μ_{m1} и μ_{mi} — массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного i -излучения в анализируемой пробе.

Для получения потока от всего излучающего объема пробы выражение (2.17) нужно проинтегрировать по x . Верхний предел интегрирования зависит от соотношения высоты $OC = D$ треугольника ABC (см. рис. 2.3) и толщины излучающего слоя d . Величина d может определяться либо толщиной d_∞ , так называемого насыщенного слоя, либо толщиной пробы m .

Насыщенным (или толстым) называется такой слой пробы, увеличение толщины которого не вызывает увеличения интенсивности вторичного излучения, так как излучение, возникшее под этим слоем, будет им поглощено и из пробы к детектору не выйдет. Толщина его может быть оценена по формуле

$$d_\infty = \frac{4,61}{(\mu_{m1}/\sin \varphi + \mu_{mi}/\sin \psi) \rho}, \quad (2.18)$$

вывод которой будет сделан в разделе 2.1.4. Как видно, d_∞ зависит как от λ_1 и λ_i , так и от химического состава пробы, который определяет μ_m .

Если $D < d_\infty$, а толщина пробы $m > D$, для получения потока i -излучения элемента A , идущего к детектору от всего излучающего объема, который в данном случае в сечении имеет форму треугольника (рис. 2.4,а), выражение (2.17) нужно интегрировать в пределах от 0 до D . В результате интегрирования получим формулу

$$n_i^A = k_i n_1 \tau_{m1}^A \frac{C_A}{\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi}} \left[1 - \frac{1 - e^{-(\mu_{m1}/\sin \varphi + \mu_{mi}/\sin \psi) \rho d}}{(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi}) \rho d} \right], \quad (2.19)$$

которая соответствует условиям анализа легких проб (углей, растворов, суспензий и т.п.) с использованием коротковолнового излучения ($\lambda_i < < 0,1$ нм).

Если анализ проводится в условиях, когда $d = d_\infty < D$ (рис. 2.4, б) или $d = m < D$ (рис. 2.4, в), излучающий объем будет иметь сечение в форме трапеции с высотой d и для получения потока дифференциальное уравнение (2.17) нужно интегрировать в пределах от 0 до d . Полученную в результате интегрирования формулу

$$n_i^A = k_i n_1 \tau_{m1}^A \frac{C_A}{\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi}} \left[1 - \left(1 - \frac{d}{D} - \frac{1}{(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi}) \rho D} \right) \times \right. \\ \left. \times e^{-\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi}\right) \rho d} - \frac{1}{\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi}\right) \rho D} \right] \quad (2.20)$$

следует применять, когда d ненамного меньше D , что также часто выполняется при анализе легких материалов в коротковолновой области.

На практике, однако, чаще всего встречаются два следующих случая: либо измеряется очень тонкая проба ($d = m \ll D$), либо толщина насыщенного слоя мала по сравнению с высотой треугольника ABC ($d = d_\infty \ll \ll D$). Тогда в формуле (2.20) пренебрежимо малыми становятся члены d/D и $[(\mu_{m1}/\sin \varphi + \mu_{mi}/\sin \psi) \rho D]^{-1}$, а выражение для потока i -линии от всего излучающего объема упрощается:

$$n_i^A = k_i n_1 \tau_{m1}^A \frac{C_A}{\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi}} \left[1 - e^{-\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi}\right) \rho d} \right]. \quad (2.21)$$

Последняя формула соответствует известной формуле М.А. Блохина [5] для интенсивности рентгеновской флуоресценции.

Поскольку обычно $d \ll D$, формула (2.21) является основной в теории РСФА. Однако в отдельных случаях приходится пользоваться и формулами (2.19)–(2.20). Более того, поскольку d_∞ зависит от состава пробы, при фиксированных условиях измерений для одних проб (более тяжелых, с малым d_∞) может быть применима формула (2.21), а для других (более легких, с большим d_∞) – (2.20) или даже (2.19), хотя такая ситуа-

ция с изменением условий насыщения бывает довольно редко (в коротковолновой области).

Измеряемая величина n_i^A — скорость счета (имп·с⁻¹) будет отличаться от теоретической (фотон·с⁻¹), рассчитываемой по приведенным формулам, только постоянным множителем ϵ_i — эффективностью регистрации i -линии. Поэтому в дальнейшем обе величины будут обозначаться одинаково. Величина ϵ_i представляет собой произведение отражающей способности кристалла-анализатора, эффективности детектора и коэффициента прохождения i -излучения через воздух и кристалл-анализатор на пути от пробы к детектору. Естественно, $\epsilon_i < 1$ и измеряемая скорость счета меньше потока.

Значения ω_K и r_K для расчета n_{Ki}^A приведены в прил. I, p_{Ki} — в табл. 2.3 (недостающие значения можно получить интерполяцией); для определения τ_m и μ_m можно рекомендовать справочник [8] и таблицы [34 и др.].

2.1.3. Особенности вычисления потока флуоресцентных линий L -серии

При возбуждении L -серии (так же как и других сложных серий: M , N и др.) из-за наличия отдельных подуровней число начальных ионизаций зависит от положения первичного излучения относительно частных краев поглощения; кроме того, внутри самого уровня возможно перераспределение вакансий вследствие переходов Костера—Кронига. Поэтому формулы для расчета потока в общем случае несколько изменяются за счет усложнения коэффициента k_i .

Например, для $L\alpha_1$ -линии, обусловленной $L_{III} \rightarrow M_V$ -переходом, если первичное излучение возбуждает только L_{III} -подуровень элемента A ($\lambda_{L_{II}}^A < \lambda_1 < \lambda_{L_{III}}^A$), поток излучения в детектор определяется аналогично линиям K -серии, так как переходы Костера—Кронига с последнего подуровня не происходят:

$$n_{L\alpha_1}^A \sim \tau_{m1}^A \frac{S_{L3}^A - 1}{S_{L3}^A} \omega_{L3}^A p_{L\alpha_1}^A. \quad (2.22)$$

Если первичное излучение способно возбуждать также и L_{II} -подуровень ($\lambda_{L_I}^A < \lambda_1 < \lambda_{L_{II}}^A$), вследствие переходов Костера—Кронига $L_{II} \rightarrow L_{III}$ с вероятностью $f_{2,3}^A$ в формуле появится член второго порядка, а член первого порядка, обусловленный первичным возбуждением L_{III} -подуровня, изменится из-за уменьшения доли поглощения, приходящейся на L_{III} -подуровень:

$$n_{L\alpha_1}^A \sim \tau_{m1}^A \left(\underbrace{\frac{S_{L3}^A - 1}{S_{L3}^A S_{L2}^A}}_I + \underbrace{\frac{S_{L2}^A - 1}{S_{L2}^A}}_{II} f_{2,3}^A \right) \omega_{L3}^A p_{L\alpha_1}^A. \quad (2.23)$$

интенсивность флуоресценции определяемого элемента A и сложность подготовки проб, при этом исключается также возможность проведения анализа в длинноволновой области, где $d_{\text{тонк}}$ составляет доли миллиметра.

Другим предельным случаем общей формулы (2.25) является насыщенный, или толстый, излучающий слой, в котором происходит полное поглощение флуоресценции ($d = d_{\infty} \ll D$). В этом случае apd велико, $e^{-apd} \rightarrow 0$ и поток определяется известным соотношением

$$n_i^A = K \frac{C_A}{a} = K \frac{C_A}{\mu_{m1}/\sin \varphi + \mu_{mi}/\sin \psi} = k_i n_1 \tau_{ml}^A \frac{C_A}{\mu_{m1}/\sin \varphi + \mu_{mi}/\sin \psi}. \quad (2.28)$$

Если толщина пробы $m = d < d_{\infty}$, расчет по этой формуле будет неверным; при $apd = 4,61$ погрешность составит 1%. Поэтому определить, является ли реальная проба насыщенной, можно по известному [20] критерию

$$\rho d_{\infty} \geq 4,61/a \quad (1\% \text{-ное приближение}). \quad (2.29)$$

Если $0,022/a < \rho d < 4,61/a$, слой пробы называется промежуточным и поток определяется общей формулой (2.25), т.е. зависит от трех параметров: C_A , a и ρd . Такие измерения проводятся редко (например, при анализе по способу "подложки").

Наибольшим распространением пользуются измерения в насыщенных слоях, когда, как видно из формулы (2.28), интенсивность зависит от C_A и от ослабляющих свойств пробы, которые определяются общим химическим составом пробы.

Представим гомогенную пробу как сумму двух компонентов: определяемого элемента A с массовой долей C_A и наполнителя — всех остальных элементов, имеющих долю $C_H = 1 - C_A$. Тогда массовые коэффициенты ослабления излучения пробой можно определить через коэффициенты чистого определяемого элемента μ_m^A и наполнителя μ_m^H :

$$\mu_{m1} = C_A \mu_{m1}^A + C_H \mu_{m1}^H; \quad \mu_{mi} = C_A \mu_{mi}^A + C_H \mu_{mi}^H. \quad (2.30)$$

Подставляя (2.30) в (2.28), получаем

$$n_i^A = K \frac{C_A}{\alpha_A C_A + \alpha_H C_H}, \quad (2.31)$$

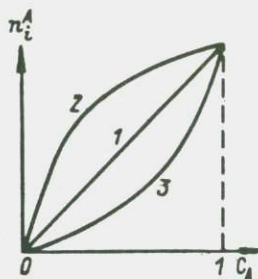
где $\alpha_A = \frac{\mu_{m1}^A}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}^A}{\sin \psi}$; $\alpha_H = \frac{\mu_{m1}^H}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}^H}{\sin \psi}$.

Преобразуем (2.31) к форме

$$n_i^A = K \frac{C_A}{\alpha_H [C_A + \frac{\alpha_A}{\alpha_H} (1 - C_A)]}, \quad (2.32)$$

Рис. 2.5. Зависимость потока рентгеновской флуоресценции n_i^A от содержания C_A элемента A в пробе при различных соотношениях поглощающих свойств элемента и наполнителя:

$$1 - \alpha_A = \alpha_n; \quad 2 - \alpha_A > \alpha_n; \quad 3 - \alpha_A < \alpha_n.$$



более удобной для оценки зависимости рентгеновской флуоресценции от C_A и от соотношения ослабляющих свойств определяемого элемента и наполнителя, которые характеризуются коэффициентами α_A и α_n .

При фиксированных условиях измерений $\alpha_A = \text{const}$. Если наполнитель ослабляет излучение так же, как элемент A ($\alpha_n = \alpha_A$), то знаменатель в формуле (2.32) является постоянным при любом значении C_A и график зависимости n_i^A от C_A (рис. 2.5, прямая 1) является прямой с угловым коэффициентом K/α_A . Такая зависимость наблюдается, например, если наполнителем является элемент, соседствующий с определяемым в периодической таблице. В чистом элементе A ($C_A = 1 = 100\%$) $n_i^A = K/\alpha_A$.

Когда наполнитель составлен из более легких, чем определяемый, элементов, $\alpha_A > \alpha_n$ и знаменатель в формуле (2.32) при низких C_A будет иметь минимальное значение, равное α_n (влияние поглощения в элементе A близко к 0), и угловой коэффициент графика $n_i^A(C_A)$ будет равен $K/\alpha_n > K/\alpha_A$. С ростом C_A знаменатель будет увеличиваться из-за возрастающей роли элемента A , в результате чего наклон графика уменьшается и зависимость $n_i^A(C_A)$ будет иметь форму кривой 2 на рис. 2.5.

Если определяемый элемент A содержится в наполнителе из более тяжелых элементов, $\alpha_A < \alpha_n$ и при $C_A \rightarrow 0$ наклон графика к оси C_A будет минимальным, так как угловой коэффициент $K/\alpha_n < K/\alpha_A$. С ростом C_A угловой коэффициент увеличивается и зависимость n_i^A представляется в виде кривой 3 (см. рис. 2.5).

Таким образом, при одном содержании элемента A в разных наполнителях будут наблюдаться разные интенсивности рентгеновской флуоресценции (см. рис. 2.5). Эта зависимость называется эффектом наполнителя, матричным эффектом, иногда вырождением интенсивности по концентрации. Эффект наполнителя создает одну из основных проблем рентгеноспектрального анализа, так как не позволяет при неизвестном составе наполнителя непосредственно по измеренной интенсивности (скорости счета) определенно судить о содержании C_A .

Выше была рассмотрена лишь одна причина, вызывающая матричный эффект, — различие наполнителей по абсорбционным свойствам. Существует и другая причина — дополнительное возбуждение флуоресценции определяемого элемента излучением элементов наполнителя (вторичное возбуждение, называемое также избирательным [20]).

2.1.5. Влияние вторичного возбуждения

Если в пробе имеется элемент B , флуоресцентное излучение которого способно вызывать возбуждение атомов определяемого элемента A , поток аналитической i -линии элемента A будет представлять сумму

$$n_A = n_i^A + n_i^{AB} = n_i^A (1 + \gamma_A^B), \quad (2.33)$$

где n_i^A — поток флуоресценции, возбуждаемой первичным излучением λ_1 ; n_i^{AB} — поток, вызванный дополнительным возбуждением элемента A j -излучением элемента B ($\lambda_1 < \lambda_j^B < \lambda_q^A$); $\gamma_A^B = n_i^{AB} / n_i^A$.

Первичное возбуждение обычно преобладает, поэтому вторичное возбуждение называется эффектом второго порядка [20]. Очевидно, что его вклад γ_A^B пропорционален интенсивности излучения элемента B , возбужденного в каждом элементарном объеме пробы, а следовательно, как можно увидеть из формулы (2.34), всем атомным константам элемента B , определяющим интенсивность его j -излучения λ_j^B , и содержанию элемента B в пробе C_B . Величина γ_{AB} зависит от соотношения коэффициентов поглощения j -линии и первичного излучения в чистом элементе A (чем ближе j -линия к q -краю элемента A , тем больше вероятность возбуждения q -уровня, так как $\tau_j \sim \lambda_j^3$) и от абсорбционных характеристик пробы. Разумеется, при $\lambda_j^B > \lambda_q^A$ и $\gamma_A^B = 0$.

В случае насыщенного слоя вклад вторичного возбуждения за счет одной j -линии можно рассчитать по формуле [20]:

$$\gamma_A^{Bj} = \frac{\tau_{m1}^B}{2} r_q^B \omega_q^B p_{qj}^B C_B \frac{\tau_{mj}^A}{\tau_{m1}^A} L_{AB}, \quad (2.34)$$

где τ_{m1}^B — массовый коэффициент поглощения первичного излучения в чистом элементе B ; r_q^B — доля q -скачка поглощения элемента B ; ω_q^B — выход флуоресценции q -уровня элемента B ; p_{qj}^B — вероятность радиационного перехода с испусканием j -линии q -серии элемента B ; τ_{m1}^A и τ_{mj}^A — массовые коэффициенты поглощения первичного и j -излучения в чистом элементе A ; величина L_{AB} определяется выражением

$$L_{AB} = \frac{\sin \varphi}{\mu_{m1}} \ln \left(1 + \frac{\mu_{m1}}{\mu_{mj} \sin \varphi} \right) + \frac{\sin \psi}{\mu_{mi}} \ln \left(1 + \frac{\mu_{mi}}{\mu_{mj} \sin \psi} \right), \quad (2.35)$$

в котором массовые коэффициенты ослабления первичного (μ_{m1}), аналитической i -линии (μ_{mi}) и подвозбуждающего j -излучения (μ_{mj}) относятся ко всей пробе ($C_A + C_B + C_H = 1$);

$$\mu_m = C_A \mu_m^A + C_B \mu_m^B + C_H \mu_m^H.$$

Для получения полного вклада эффекта второго порядка нужно провести суммирование по всем j -линиям всех B -элементов:

$$\gamma_A = \sum_B \sum_j \gamma_A^{Bj}. \quad (2.36)$$

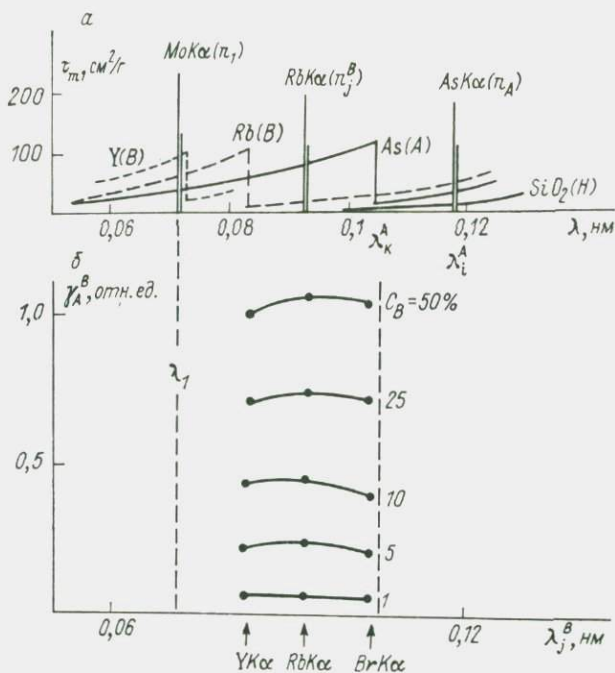


Рис. 2.6. К оценке вклада вторичного возбуждения.

a – графики $T_m(\lambda)$ и положение линий элементов A и B ; b – зависимость вклада γ_A^B (эффект II порядка) от положения линии λ_j^B и содержания элемента B .

Оценим роль вторичного возбуждения на примере анализа кварцевых проб на мышьяк ($Z_A = 33$) с использованием монохроматического возбуждения – $K\alpha$ -линии молибденового анода ($\lambda_1 = 0,071$ нм). Вторичное возбуждение в этих условиях будут вызывать элементы с $Z_B = 35 \div 39$ (рис. 2.6, a), которые возбуждаются на K -уровень первичным излучением ($\lambda_K^B > \lambda_1$) и $K\alpha$ -линии которых способны ионизировать K -уровень мышьяка ($\lambda_j^B < \lambda_K^A$).

Расчет по формуле (2.34) показывает (рис. 2.6, b), что вклад вторичного возбуждения γ_A^{Bj} слабо зависит от положения линии (λ_j^B), вызывающей эффект второго порядка, а определяется в основном величиной C_B (рис. 2.6, b и 2.7) и уже при $C_B = 1\%$ достигает значения $\gamma_A^{Bj} = 0,05 \div 0,07$, т.е. эффект второго порядка увеличивает интенсивность аналитической $AsK\alpha$ -линии на 5–7%. При $C_B > 25\%$ эффект второго порядка превышает эффект первичного возбуждения. Если малые содержания определяемого элемента находятся в чистом элементе B , примерно 40% интенсивности аналитической линии обусловлено первичным возбуждением, а 60% – вторичным ($\gamma_A^{Bj} \approx 1,5$). Отсюда следует, что вторичное возбуждение будет существенным, если возбуждающие элементы являются

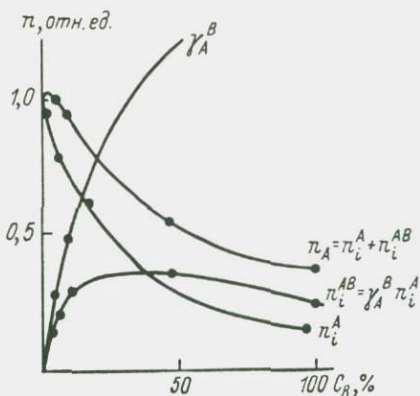


Рис. 2.7. Изменение потока $AsK\alpha$ -излучения при увеличении содержания элемента (Rb), вызывающего вторичное возбуждение ($C_{As} = 1\%$, наполнитель — SiO_2).

основными элементами пробы горной породы (минерала) или рудными элементами в богатых рудах и продуктах их переработки. Микроэлементы ($C_B < 0,1\%$) заметного вторичного возбуждения вызвать не могут. Увеличение вклада вторичного возбуждения γ_A^B с ростом содержания возбуждающего элемента не означает увеличения общей интенсивности аналитической i -линии, так как при этом происходит изменение абсорбционных свойств пробы. В рассматриваемом примере все возбуждающие элементы имеют более высокие коэффициенты поглощения, чем наполнитель, — кварц (см. рис. 2.6, а). Поэтому с увеличением содержания элемента B (см. рис. 2.7) быстро уменьшается интенсивность, определяемая первичным возбуждением π_i^A , а величина π_i^{AB} , обусловленная вторичным возбуждением, несмотря на быстрое возрастание γ_A^B , сначала растет, а при $C_B \approx 20\%$ начинает уменьшаться.

Суммарный поток аналитической линии n_A при постоянном содержании определяемого элемента ($C_A = 1\%$) сначала даже немного возрастает (при C_B до 3%), так как преобладает эффект вторичного возбуждения, а затем уменьшается вследствие увеличения влияния поглощения пробой первичного и флуоресцентного излучения.

В рассмотренном примере эффект вторичного возбуждения проявляется очень сильно, так как, во-первых, первичное излучение и K -край определяемого элемента достаточно близки, поэтому эффективно возбуждаются края обоих элементов A и B , во-вторых, рассматриваются линии K -серии, так называемое $K \rightarrow K$ -матричное возбуждение. При $K \rightarrow L$ -вторичном возбуждении (когда L -линии элемента A подвозбуждаются K -линиями элемента B) его вклад γ_A^B также достаточно велик и в чистом элементе B γ_A^B достигает 0,4, а при $L \rightarrow L$ -возбуждении он примерно на порядок ниже [1].

Возможен также эффект третьего порядка, если элемент B , вызывающий вторичное возбуждение элемента A , сам возбуждается излучением элемента C , возникшим при первичном возбуждении. Этот эффект даже в самых благоприятных ситуациях не превышает 1–3% от общего значения вторичного возбуждения [20] и практически может не учитываться.

Таким образом, вторичное возбуждение атомов определяемого элемента (эффект второго порядка) может играть заметную роль в матричном эффекте, поэтому зависимость потока аналитической линии от со-

держания определяемого элемента и состава наполнителя в гомогенных пробах при монохроматическом возбуждении определяется формулой

$$n_A = K \frac{C_A}{\alpha_A C_A + \alpha_n (1 - C_A)} (1 + \gamma_A). \quad (2.37)$$

Влияние состава пробы значительно осложняется, если проба состоит из частиц различного состава, т.е. является гетерогенной.

2.1.6. Влияние размера и состава частиц пробы

Зависимость интенсивности флуоресценции от крупности зерен пробы (эффект гетерогенности) возникает из-за различия их поглощающих свойств. Действительно, если проба состоит из крупных зерен и определяемый элемент A сконцентрирован в зернах одного минерала f (флуоресцирующие f -зерна), который отличается по поглощающим свойствам (μ_{m1}^f и μ_{mi}^f) от остальных (нефлуоресцирующие α -зерна) минералов, поток флуоресценции в соответствии с (2.28) будет определяться величинами μ_m^f , поскольку возбуждение будет происходить только в крупных f -зернах, лежащих на поверхности (рис. 2.8, а).

Если та же проба будет гомогенизирована (рис. 2.8, б), на пути от поверхности пробы до элементарного слоя dx первичное и вторичное излучение будет ослабляться веществом пробы усредненного состава, имеющим коэффициенты ослабления

$$\mu_{m1,i} = \mu_{m1,i}^f C_f + \mu_{m1,i}^\alpha C_\alpha,$$

где C_f и C_α — массовая доля f - и α -зерен в пробе.

Соответственно изменится и поток флуоресценции: разница будет зависеть прежде всего от соотношения μ_m^f и μ_m . Между этими крайними случаями (очень грубые и тонкие порошки) интенсивность принимает промежуточные значения (средние порошки).

Хотя реальные порошковые пробы состоят из зерен разной крупности, при теоретическом рассмотрении задача упрощается: обычно полагается, что проба состоит из зерен одного размера. Чаще других используется простая и удобная теоретическая модель Берри, Фуруты и Родеса [1], в которой за средний размер зерен (рис. 2.9) принят средний линейный размер частицы \bar{d} (для сферических зерен $\bar{d} = 0,66$ диаметра, для кубических — 0,7 ребра куба). В соответствии с этой моделью поток аналитической линии от гетерогенной насыщенной пробы составляет величину

$$(n_i^A)_f = K \frac{C_A^f C_f^V}{\mu_{m1}^f + \mu_{mi}^f} \frac{1 - \exp [-(\mu_{m1}^f + \mu_{mi}^f) \rho_f \bar{d}]}{1 - J_1 J_i}, \quad (2.38)$$

где $C_{\alpha,f}^V$ — объемная доля α - или f -зерен в пробе; C_A^f — массовая доля элемента A в f -зернах; массовые коэффициенты μ_m и плотность ρ в

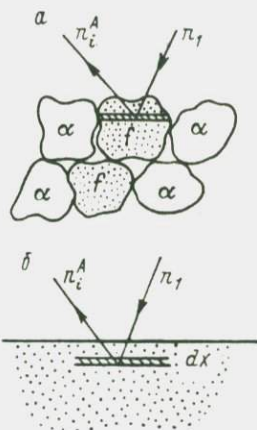


Рис. 2.8. Возбуждение рентгеновской флуоресценции в гетерогенной (а) и гомогенной (б) пробах.

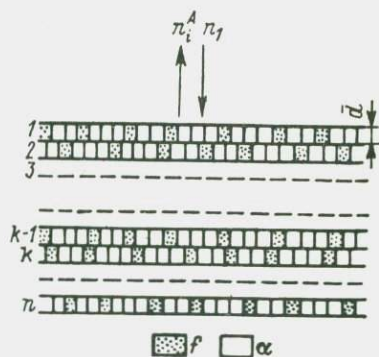


Рис. 2.9. К оценке влияния гетерогенности по П. Берри, Г. Фурута и Дж. Родесу.

зависимости от индекса относятся к f - или α -зернам;

$$J_1 = \sum_{\alpha, f} C_{\alpha, f}^V \exp(-\mu_{m1}^{\alpha, f} \rho_{\alpha, f} \bar{d}); \quad J_i = \sum_{\alpha, f} C_{\alpha, f}^V \exp(-\mu_{mi}^{\alpha, f} \rho_{\alpha, f} \bar{d}).$$

При гомогенизации этой пробы путем сплавления поток аналитической линии в соответствии с (2.28) составит величину

$$n_i^A = K \frac{C_A}{\mu_{m1} + \mu_{mi}}. \quad (2.39)$$

Влияние гетерогенности можно охарактеризовать изменением потока относительно гомогенной пробы:

$$\beta_d = \frac{(n_i^A)_f}{n_i^A} = \frac{C_A^f C_f^V}{C_A} \frac{\mu_{m1} + \mu_{mi}}{\mu_{m1}^f + \mu_{mi}^f} \frac{1 - \exp[-(\mu_{m1}^f + \mu_{mi}^f) \rho_f \bar{d}]}{1 - J_1 J_i}. \quad (2.40)$$

При измельчении ($\bar{d} \rightarrow 0$) и прессовании пробы, когда коэффициент пористости (объемная доля воздуха) $C_B^V \rightarrow 0$,

$$1 - J_1 J_i \approx (\mu_{m1} + \mu_{mi}) \rho_f \bar{d}; \quad 1 - \exp[-(\mu_{m1}^f + \mu_{mi}^f) \rho_f \bar{d}] \approx (\mu_{m1}^f + \mu_{mi}^f) \rho_f \bar{d},$$

следовательно, $\beta_d = 1$. В случае очень грубых прессованных порошков ($\bar{d} \rightarrow \infty$) последняя дробь в выражении (2.40) обращается в 1, следовательно, предельное значение β_d будет зависеть от соотношения поглоща-

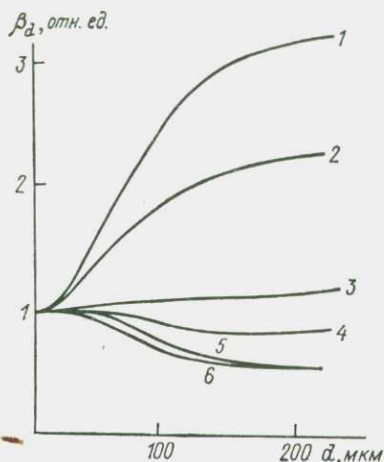


Рис. 2.10. Зависимость относительных изменений скорости счета $ZrK\alpha$ -излучения от крупности зерен циркона в смеси с другими минералами [21].

1 — циркон-галенит (массовое соотношение 1:5); 2 — то же (1:1); 3 — циркон-пирит (1:1); 4 — циркон-гранат (1:1); 5 — то же (1:5); 6 — циркон-кварц (1:1).

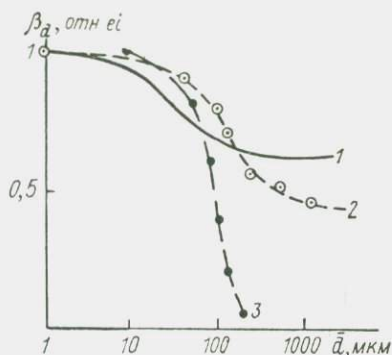


Рис. 2.11. Зависимость относительных изменений скорости счета от размера зерен пробы.

1 — $ZnK\alpha_1$ в сфалерите (теория); 2 — то же (эксперимент); 3 — $ZrK\alpha$ в смеси циркона и галенита (массовое соотношение 1:1) при постоянном размере зерен галенита (<50 мкм) [21].

ющих свойств флуоресцирующей фазы и всей пробы. Поэтому, если зерна f поглощают сильнее, чем α , а следовательно, $\mu_m^f > \mu_m$, с ростом \bar{d} β_d будет уменьшаться, что понятно из условий возбуждения (см. рис. 2.8). Наоборот, если зерна f поглощают слабее зерен α , интенсивность аналитической линии при увеличении \bar{d} возрастает. Эти закономерности видны из экспериментальных кривых на рис. 2.10, полученных на смесях, в которых размер f - и α -зерен был равным [21].

Если порошковая проба не прессуется, а набивается для измерений в тарелочки, коэффициент пористости C_V^V может достигать 0,3–0,6. Тогда в формуле (2.40) перед всеми объемными долями появляется множитель $1 - C_V^V$, а в суммах J_1 и J_i еще одно слагаемое — C_V^V , отражающее влияние непоглощающей фазы (пор, заполненных воздухом).

Сильноизмельченная порошковая проба дает такой же поток, как и гомогенная, даже при значительной пористости. Действительно, при $\bar{d} \rightarrow 0$ $(1 - J_1 J_i) \approx (1 - C_V^V)(\mu_{m1} + \mu_{mi})\rho\bar{d}$ и $\beta_d = 1$.

Влияние пористости можно проследить на мономинеральных пробах, поскольку при этом $\mu_m^f = \mu_m$ и вид кривой $\beta_d(\bar{d})$ будет определяться только величиной C_V^V . На рис. 2.11 представлены результаты расчетов по формуле (2.40), исправленной, как указано выше, на влияние C_V^V (кривая 1), и экспериментальные данные (кривая 2) для проб чистого сфалерита (ZnS) с пористостью $C_V^V \approx 0,58$. Как видно, наличие такой большой пористости очень сильно уменьшает β_d при $\bar{d} \rightarrow \infty$ (по теории

на 37 %). Но экспериментальная кривая 2 значительно отличается от теоретической 1, что связано с влиянием неровностей поверхности, вызывающих "затенение" части излучающей площади пробы. Этот эффект влияет примерно так же, как и пористость, и с уменьшением углов φ и ψ увеличивается, но обычно теорией не учитывается.

Рассмотренная теория не учитывает также эффекта "обволакивания" крупных частиц мелкими, когда в пробе есть очень мелкая фракция и крупные частицы. В такой ситуации она не дает даже качественного согласия с экспериментом (см. рис. 2.11, кривая 3) — интенсивность флуоресценции f -зерен (циркон) очень сильно убывает с ростом d , несмотря на их более слабые поглощающие свойства по сравнению с нефлуоресцирующими α -зернами (галенит), имеющими во всех пробах очень малый размер.

Реальные пробы горных пород, состоящие из минералов различного химического состава и физических свойств, при дроблении превращаются в сложную многофазную систему с различной крупностью зерен. Поскольку ни одна существующая в настоящее время теория не описывает полного влияния гетерогенности, надежным способом его исключения в общем случае является гомогенизация пробы (раздел 3.1). Количественный анализ гетерогенных материалов возможен только при совпадении минералогического и гранулометрического состава проб и образцов сравнения.

2.2. РЕНТГЕНОВСКАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ТОРМОЗНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

2.2.1. Тормозное излучение рентгеновской трубки

Тормозной, или непрерывный, спектр рентгеновской трубки возникает при торможении ускоренных электронов в электрическом поле ядер атомов анода. Он имеет непрерывное распределение (континуум) в диапазоне энергий от 0 до $E_{\max} = E_0 = eV$, где E_0 — энергия электронов; V — напряжение на рентгеновской трубке, кВ. Максимальной энергии соответствует минимальная длина волны, нм,

$$\lambda_0 = hc/E_{\max} = 1,24/V, \quad (2.41)$$

называемая коротковолновой границей тормозного спектра.

Спектральное распределение непрерывного спектра массивного анода приближенно описывается известной формулой Крамерса [6], в соответствии с которой числовая плотность фотонов, излучаемых массивным анодом в секунду в один стерадиан телесного угла, в расчете на единичный интервал энергии, фотон/(с·кэВ·ср),

$$n_E = dn/dE = C' Z_a i_a (E_0/E - 1), \quad (2.42)$$

где Z_a — атомный номер анода; i_a — анодный ток трубки, mA; $C' = 9,01 \cdot 10^8$.

Спектральную плотность фотонов на единичный интервал длин волн

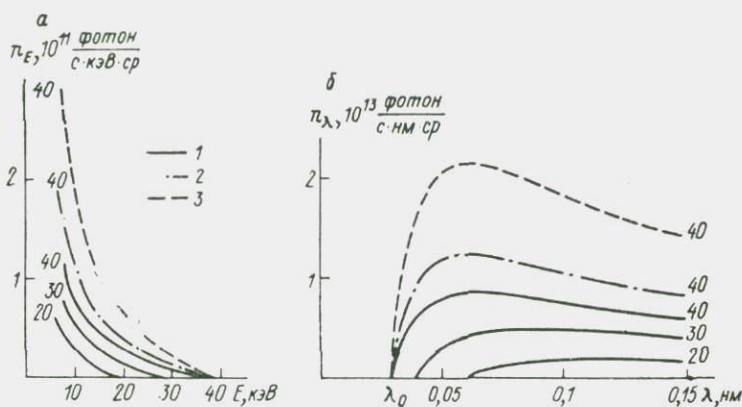


Рис. 2.12. Спектры тормозного излучения электронов по Крамерсу. Шифр кривых – напряжение на трубке, кВ.

1 – $Z_a - 29\text{Cu}$; 2 – $Z_a - 42\text{Mo}$; 3 – $Z_a - 74\text{W}$; $i_a = 1\text{ мА}$.

n_λ получаем, учитывая, что $n_\lambda d\lambda = n'_E dE$ и $E = hc/\lambda$, фотон/(с·нм·ср):

$$n_\lambda = dn/d\lambda = C'' Z_a i_a (\lambda - \lambda_0)/(\lambda_0 \lambda^2), \quad (2.43)$$

где $C'' = 1,115 \cdot 10^9$.

Как видно, плотность потока тормозного спектра увеличивается пропорционально атомному номеру анода, а форма спектрального распределения Крамерса не зависит от материала анода. Более сложную форму имеет график $n_\lambda(\lambda)$: на нем наблюдается максимум (рис. 2.12, б) при $\lambda = \lambda_{\max} = 2\lambda_0$.

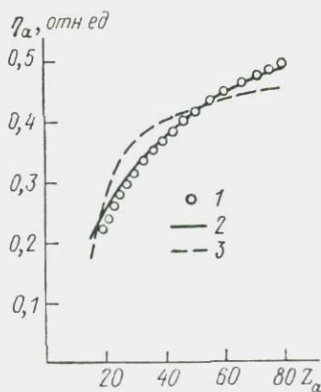
Если в формуле (2.42) заменить E_0 на eV и E на eV_0 , где V_0 – напряжение, при котором максимальная энергия тормозного спектра достигает данного значения E , получим формулу

$$n_E = C' Z_a V_0^{-1} i_a (V - V_0), \quad (2.44)$$

из которой видна зависимость n_E от параметров рабочего режима трубки,

Рис. 2.13. Зависимость коэффициента отражения электронов от Z_a .

1 – экспериментальные данные [26]; 2 – расчет по формуле $\eta_a = \ln Z_a/6 - 0,23$; 3 – по формуле Арчарда $\eta_a = (7Z_a - 80)/(14Z_a - 80)$.



справедливая для коротковолновой части рентгеновского спектра.

Спектральное распределение Крамерса (2.42), (2.43) является приближенным, так как при его выводе не учтено поглощение тормозных квантов в веществе анода и рассеяние электронов, в результате которого часть электронов покидает заземленный анод, а также изменение тормозной способности анода в зависимости от Z_a . Если мы учтем эти факторы аналогично тому, как это делается в РСА с электронным зондом [26], а также увеличим значение C' в формуле (2.42) в 1,525 раза (в соответствии с экспериментальными данными Дайсона [26]), получим более точную формулу спектрального распределения тормозного излучения, фотон/(с·кэВ·ср):

$$n_E = 2,62 \cdot 10^9 i_a A_a (E_0/E - 1) R_a L_E^{-1} f(\chi_E^a), \quad (2.45)$$

где A_a – атомная масса анода; R_a – фактор обратного рассеяния электронов, который можно вычислить по формуле $R_a = 1 - \eta_a = 1,23 - \ln Z_a/6$, получаемой из эмпирического равенства $\eta_a = \ln Z_a/6 - 0,23$, поскольку последняя хорошо аппроксимирует (рис. 2.13) экспериментальные значения η_a (интегрального коэффициента обратного рассеяния электронов [26]), значительно лучше, чем формула Арчарда; $L_E = \ln [1,166\bar{E}/(0,0115Z_a)]$; $\bar{E} = (E_0 + E)/2$, кэВ; $f(\chi_E^a)$ – поправка на поглощение фотонов с энергией E в аноде, вычисляемая по модифицированной формуле Филибера [26]:

$$f(\chi_E^a) = \left[\left(1 + \frac{\chi_E^a}{\sigma} \right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \frac{\chi_E^a}{\sigma} \right) \right]^{-1}, \quad (2.46)$$

в которой $\chi_E^a = \mu_{mE}^a / \text{tg } \psi_a$; μ_{mE}^a – массовый коэффициент ослабления фотонов с энергией E в аноде; ψ_a – угол отбора излучения из анода; $\sigma = 4,5 \cdot 10^5 (E_0^{1,67} - E^{1,67})$; $h = 1,2 A_a / Z_a^2$.

Аналогично, используя (2.43), запишем, фотон/(с·нм·ср),

$$n_\lambda = 3,25 \cdot 10^9 i_a A_a \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0 \lambda^2} R_a L_\lambda^{-1} f(\chi_\lambda^a), \quad (2.47)$$

где χ_λ^a и L_λ относятся к соответствующей длине волны λ .

Как видно из рис. 2.14, а, тормозной спектр значительно сложнее, чем по приближенной теории Крамерса. Вследствие наличия краев поглощения материала анода в спектре наблюдаются соответствующие скачки интенсивности и в мягкой области ($E < 7$ кэВ) нарушается зависимость $n_E \sim Z_a$. Кроме того, здесь осложняется зависимость плотности потока (интенсивности) от напряжения на трубке, так как от $E_0 = eV$ зависят поправки $f(\chi_\lambda)$ и L_λ . С ростом Vn_λ сначала возрастает, а затем уменьшается вследствие сильного уменьшения поправки на поглощение $f(\chi_\lambda)$.

Таким образом, для точной оценки плотности потока тормозного спектра рентгеновской трубки необходимо применять формулы (2.45) и (2.47), а также учесть поглощение в бериллиевом окне рентгеновской

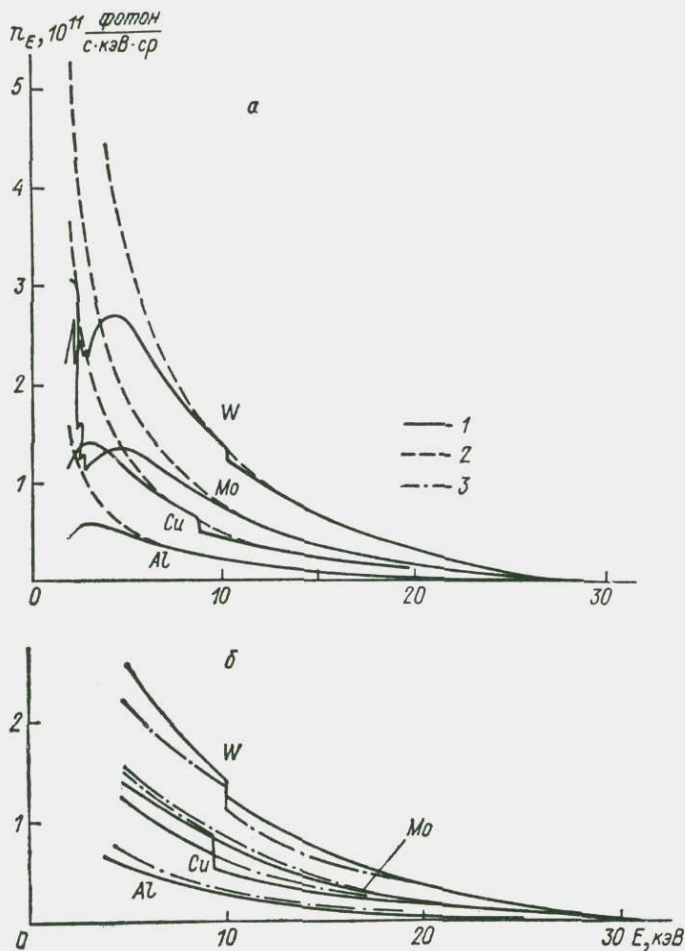


Рис. 2.14. Спектры тормозного излучения электронов при напряжении 30 кВ и токе 1 мА.

1 — расчет по формуле (2.45); 2 — по Крамерсу; 3 — эксперимент [39].

трубки, т.е., вводя поправочный множитель $e^{-\mu_m^{\text{Be}} \rho_{\text{Be}} d_{\text{Be}}}$, где μ_m^{Be} — массовый коэффициент ослабления бериллием излучения соответствующей энергии (длины волны); ρ_{Be} и d_{Be} — плотность и толщина бериллия. Формула Крамерса дает удовлетворительные результаты при $E > 7$ кэВ (штриховые кривые на рис. 2.14, а).

Тормозной спектр рентгеновской трубки часто является основным, а иногда и единственным излучением, возбуждающим рентгеновскую флуоресценцию.

2.2.2. Расчет потока коротковолновой флуоресценции при возбуждении тормозным излучением

В пробе, облучаемой тормозным спектром, возбуждаются все рентгеновские уровни, расположенные с длинноволновой стороны от λ_0 . Если q -край определяемого элемента имеет длину волны $\lambda_q^A < \lambda_0$, для любого узкого участка тормозного спектра в пределах от λ_0 до λ_q (рис. 2.15, а) можно применить формулу монохроматического возбуждения.

При измерениях в насыщенных слоях в соответствии с равенством (2.28) поток аналитической i -линии элемента A , возбужденный элементарным участком $d\lambda$ с длиной волны λ и спектральной плотностью потока n_λ , составит

$$dn_i^A = k_i n_\lambda d\lambda \tau_{m\lambda}^A \frac{C_A}{\mu_{m\lambda}/\sin\varphi + \mu_{mi}/\sin\psi}. \quad (2.48)$$

Для определения полной интенсивности аналитической линии необходимо выразить n_λ , $\tau_{m\lambda}^A$ и $\mu_{m\lambda}$ через λ и проинтегрировать выражение (2.48) в пределах от λ_0 до λ_q^A . Расчет n_λ , как показано выше, существенно различен в коротковолновой и длинноволновой области спектра, кроме того, массовый коэффициент ослабления пробой первичного излучения $\mu_{m\lambda}$ может быть очень сложной функцией λ , если в

наполнителе присутствуют элементы с краями поглощения в интервале $\lambda_0 - \lambda_q^A$.

Вначале разберем самый простой случай, когда определяется элемент A с K -краем поглощения в коротковолновой области (${}_{26}\text{Fe}$ или более тяжелый) в пробе, остальные элементы которой (наполнитель) легче ${}_{26}\text{Fe}$ и их края поглощения расположены в длинноволновой области. Тогда, воспользовавшись формулами (2.1), (2.7) и (2.30),

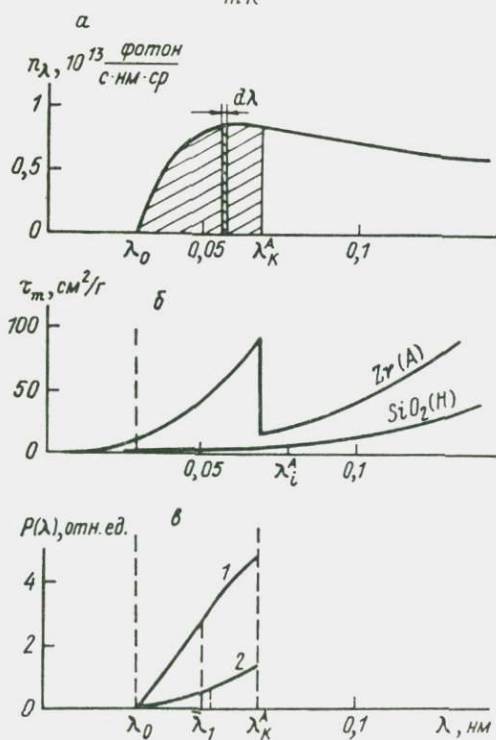


Рис. 2.15. К выводу формул потока рентгеновской флуоресценции при тормозном возбуждении.

а — тормозной спектр медного анода при $V = 39$ кВ, $i_a = 1$ мА; б — $\tau_m(\lambda)$ для определяемого элемента (Zr) и наполнителя (SiO_2); в — подынтегральная функция $P(\lambda)$ при $C_A = 1$ (1) и $C_A \rightarrow 0$ (2).

получим

$$\tau_{m\lambda}^A = C \frac{N_0}{A_A} Z_A^4 \lambda^3 \quad (2.49)$$

и

$$\begin{aligned} \mu_{m\lambda} &= \left(\frac{\lambda}{\lambda_i^A}\right)^3 [C_A \mu_{mi}^A S_K^A + (1 - C_A) \mu_{mi}^H] = \\ &= \left(\frac{\lambda}{\lambda_i^A}\right)^3 [C_A \mu_{mi}^A (S_k^A - 1) + \mu_{mi}]. \end{aligned} \quad (2.50)$$

где μ_{mi}^A , μ_{mi}^H и μ_{mi} – массовые коэффициенты ослабления аналитической i -линии в чистом элементе A , в наполнителе и в пробе соответственно; S_K^A – K -скачок элемента A .

Подставляя выражения (2.49) и (2.50) в (2.48), а для определения n_λ , принимая распределение Крамерса (2.43), получаем [20]:

$$dn_i^A = k_T C_A \frac{\lambda(\lambda - \lambda_0)}{\lambda_0(a\lambda^3 + b)} d\lambda, \quad (2.51)$$

где $k_T = k_i C'' Z_a i_a C N_0 A_A^{-1} Z_A^4 (\lambda_i^A)^3 \sin \varphi$ – постоянная при фиксированных условиях измерений;

$$a = C_A \mu_{mi}^A (S_k^A - 1) + \mu_{mi}; \quad b = \lambda_i^3 \mu_{mi} \sin \varphi / \sin \psi. \quad (2.52)$$

Полный поток i -линии найдем интегрированием выражения (2.51):

$$n_i^A = k_T \frac{C_A}{a \lambda_0} \int_{\lambda_0}^{\lambda_K^A} \frac{\lambda(\lambda - \lambda_0)}{\lambda^3 + b/a} d\lambda = k_T \frac{C_A}{a \lambda_0} D, \quad (2.53)$$

где D – аналитическое решение интеграла – сложная функция b/a , λ_0 , λ_K^A [20, с. 67] – величина, зависящая от C_A , состава наполнителя и некоторых аппаратурных условий (V , φ , ψ).

Решение (2.53) можно получить иначе, используя теорему о среднем. Поскольку в интервале (λ_0, λ_K^A) подынтегральная функция $P(\lambda) = \lambda(\lambda - \lambda_0)/(\lambda^3 + b/a)$ монотонно возрастает (рис. 2.15, в), существует такое значение $\lambda = \bar{\lambda}_1$, при котором

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda_K} P(\lambda) d\lambda = P(\bar{\lambda}_1)(\lambda_K^A - \lambda_0). \quad (2.54)$$

Поэтому вместо (2.53) можно записать

$$n_i^A = k_T \frac{C_A}{a \lambda_0} (\lambda_K^A - \lambda_0) \frac{\bar{\lambda}_1 (\bar{\lambda}_1 - \lambda_0)}{\bar{\lambda}_1^3 + b/a}. \quad (2.55)$$

Величина $\bar{\lambda}_1$ называется эффективной длиной волны тормозного

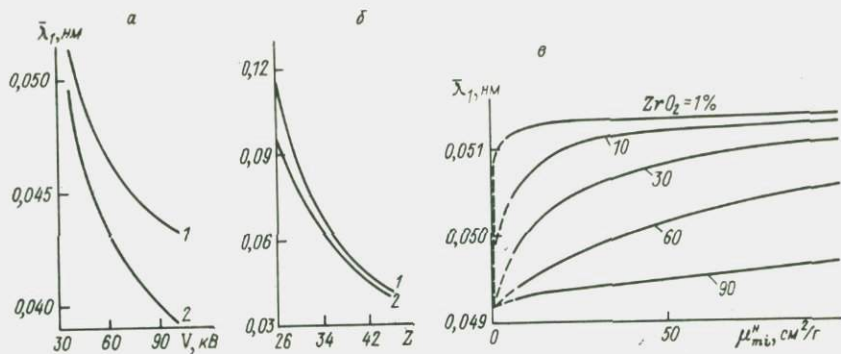


Рис. 2.16. Зависимость $\bar{\lambda}_1$ от напряжения на рентгеновской трубке при определении циркония (а), от атомного номера определяемого элемента при $V = 39$ кВ (б), от состава пробы (в) при определении Zr [20].

1 - $C_A \rightarrow 0$; 2 - $C_A = 1$.

спектра. Приравнявая (2.53) и (2.55), можно получить аналитическое выражение $\bar{\lambda}_1$ [20, с. 69] через D , b/a , λ_0 , λ_{KA} , с помощью которого рассчитывается величина $\bar{\lambda}_1$. Здесь это выражение не приводится, так как на практике обычно примеряются другие способы определения $\bar{\lambda}_1$.

Поскольку величина $\bar{\lambda}_1$ широко используется в практике РСФА, остановимся подробнее на физическом смысле этого понятия: эффективной длиной волны тормозного спектра при фиксированных условиях измерений называется длина волны такого монохроматического излучения, которое создает такую же интенсивность флуоресценции, как и тормозной спектр, и зависимость потока флуоресценции от состава анализируемой пробы для этого монохроматического излучения будет аналогична такой зависимости при тормозном возбуждении, т.е. вместо (2.53) и (2.55) можно записать

$$n_i^A = k_i n \bar{\lambda}_1 \tau_m^A \frac{C_A}{\mu_m \bar{\lambda}_1 / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi}. \quad (2.56)$$

Эта формула заменяет интегральное выражение (2.53), что существенно упрощает расчеты, но для ее использования необходимо предварительно определить значение $\bar{\lambda}_1$.

По-видимому, наиболее точным теоретическим способом определения $\bar{\lambda}_1$ в коротковолновой области является расчет по формулам, которые выводятся, если приравнять (2.53) и (2.55) [20, с. 69]. Пользуясь такими расчетами [20], можно проследить основные зависимости $\bar{\lambda}_1$ (рис. 2.16).

Изменение $\bar{\lambda}_1$ означает, что в регистрируемом потоке n_i^A меняется доля излучения, возбужденного различными частями тормозного спектра в интервале $\lambda_0 - \lambda_{KA}^A$: так, уменьшение значения свидетельствует об увеличении доли флуоресценции, возбужденной более коротковолновым излучением. Эта закономерность отчетливо проявляется в зависимости $\bar{\lambda}_1$ от напряжения на рентгеновской трубке (рис. 2.16, а) при

анализе одного элемента, когда величина λ_K^A остается постоянной, а λ_0 уменьшается с ростом V . Аналогично при фиксированном напряжении, когда постоянное положение имеет коротковолновая граница λ_0 , с увеличением Z_A уменьшается λ_q^A , а следовательно, интервал $\lambda_0 - \lambda_q^A$ сдвигается к λ_0 , в результате $\bar{\lambda}_1$ уменьшается (рис. 2.16, б).

Сложнее зависимость $\bar{\lambda}_1$ от состава пробы. На всех графиках видно, что при фиксированных условиях измерений $\bar{\lambda}_1$ максимальна при малых содержаниях определяемого элемента ($C_A \rightarrow 0$) и минимальна для чистого элемента ($C_A = 1$). Из формулы (2.52) видно, что при $C_A = 1$ отношение b/a принимает минимальное значение $(\sin \varphi / \sin \psi) (\lambda_i^3 / S_K^A)$, а при $C_A \rightarrow 0$ — максимальное $(\sin \varphi / \sin \psi) \lambda_i^3$. Знаменатель подинтегральной функции $P(\lambda)$ при $(b/a)_{\min}$ по абсолютному значению меньше и возрастает с увеличением λ быстрее, чем при $(b/a)_{\max}$, поэтому график $P(\lambda)$ при $C_A = 1$ располагается выше (рис. 2.15, в), чем при $C_A \rightarrow 0$, а эффективная длина волны $\bar{\lambda}_1$ принимает минимальное значение для чистого элемента (см. рис. 2.16).

Объяснение этого состоит в том, что в рассматриваемом случае у наполнителя и определяемого элемента различное соотношение между $\mu_{m\lambda_1}$ и μ_{mi} (см. рис. 2.15, б) из-за наличия K -края поглощения λ_K^A . Поэтому при $C_A \rightarrow 0$ проба более прозрачна для первичного излучения, чем для флуоресцентного, и флуоресценция определяемого элемента, возбужденная на глубине коротковолновым излучением, к поверхности пробы не выходит — в регистрируемом детектором излучении возрастает доля флуоресценции, возбуждаемой длинноволновой частью тормозного спектра. С ростом C_A в поглощающих свойствах пробы все больше проявляется K -скачок определяемого элемента (при $C_A = 1$ он максимален), вследствие чего проба становится относительно более прозрачной для флуоресцентного излучения, которое с большей вероятностью выходит из глубины пробы, где оно возбуждено в основном более коротковолновой частью первичного спектра.

Зависимость $\bar{\lambda}_1$ от C_A и поглощающих свойств наполнителя при определении циркония изображена на рис. 2.16, в. Как видно, все кривые при $\mu_{mi}^H \rightarrow 0$ стремятся к $(\bar{\lambda}_1)_{\min}$, которое наблюдается при $C_A = 1$. Это легко объяснить, если учесть, что при $\mu_{mi}^H = 0$ (наполнитель не поглощает) все поглощающие свойства определяются элементом A и при любом C_A скачок поглощения в пробе равен S_K^A . При этом $\bar{\lambda}_1$ будет таким же, как в чистом определяемом элементе.

При малых C_A начиная с некоторого значения μ_{mi}^H величина $\bar{\lambda}_1$ не зависит от поглощающих свойств наполнителя. Это происходит оттого, что все поглощение обусловлено наполнителем, который в рассматриваемом случае не имеет края поглощения в интервале $\lambda_0 - \lambda_i^A$, и μ_{mi} для любого наполнителя $\sim \lambda^3$ (рис. 2.15, б).

При значительных содержаниях элемента A скачок поглощения проявляется тем сильнее, чем меньше μ_{mi}^H , а в пределе, как уже сказано, $\bar{\lambda}_1 \rightarrow (\bar{\lambda}_1)_{\min}$.

Для расчета $\bar{\lambda}_1$ в коротковолновой области можно рекомендовать

номограмму А.В. Пивоварова [20, с. 330], приведенную в прил. IV. Вычислив для конкретных условий анализа $m_0 = \lambda_K^A / \lambda_0$ и $q' = (b/a)^{1/3} \lambda_0$, на этой номограмме находим точку, в которой абсцисса m_0 пересекается с кривой q' , а по ее ординате $x = \bar{\lambda}_1 / \lambda_0$ вычисляем $\bar{\lambda}_1 = x \lambda_0$. Естественно, для таких расчетов необходимо знать состав пробы.

Как видно из рис. 2.16, в, при фиксированных условиях измерения значение $\bar{\lambda}_1$ меняется от минимального ($C_A = 1$) до максимального (при $C_A \rightarrow 0$). Точность расчета потока аналитической линии по формуле (2.56) будет зависеть от точности определения $\bar{\lambda}_1$ в пределах интервала возможных ее значений. Если погрешность расчета $\bar{\lambda}_1$ принять равной половине возможного интервала изменений $\bar{\lambda}_1$, т.е. $0,5 [(\bar{\lambda}_1)_{\max} - (\bar{\lambda}_1)_{\min}]$, то относительная ошибка в расчетах n_i^A при $Z_A = 30 \div 47$ составит 4–10 % [20, с. 72], но для $Z_A = 26$ погрешность достигает 25 %. Отсюда видно, что средние значения $\bar{\lambda}_1$ при больших вариациях состава проб можно использовать только для полуколичественных оценок.

2.2.3. Универсальная формула потока флуоресценции при возбуждении тормозным спектром

Более точную формулу потока i -линии, пригодную не только для коротковолновой области, можно получить, если учесть поглощение тормозного излучения в аноде, а также в бериллиевом окне рентгеновской трубки. Интегрируя (2.48), получаем

$$n_i^A = k_i C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} \frac{n_\lambda \exp(-\mu_{m\lambda}^{\text{Be}} \rho_{\text{Be}} d_{\text{Be}})}{\mu_{m\lambda} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi} \tau_{m\lambda}^A d\lambda, \quad (2.57)$$

где n_λ определяется по (2.47).

Для расчетов по этой универсальной формуле нужна ЭВМ с большой оперативной памятью, так как для достижения необходимой точности при численном интегрировании возбуждающий участок тормозного спектра $\lambda_0 - \lambda_q^A$ разбивается на 300–400 интервалов [1], в каждом из которых необходимо рассчитывать величины n_λ , $\tau_{m\lambda}^A$, $\mu_{m\lambda}$ и μ_{mi}^{Be} , стоящие под интегралом.

Но и в длинноволновой области оказываются возможными более простые расчеты с использованием эффективной длины волны. Определение величины $\bar{\lambda}_1$ в этом случае осложняется тем, что подынтегральная функция $P(\lambda) = n_\lambda \exp(-\mu_{m\lambda}^{\text{Be}} \rho_{\text{Be}} d_{\text{Be}}) \tau_{m\lambda}^A (\mu_{m\lambda} \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi)^{-1}$ даже при отсутствии в пробе мешающих элементов с краями поглощения между λ_0 и λ_q^A немонотонна (рис. 2.17, а), если $\lambda_q^A > 0,3$ нм [1], и частная теорема о среднем (2.54) неприменима. Тогда используют [1] обобщенную теорему о среднем:

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} P(\lambda) d\lambda = f(\bar{\lambda}) \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} g(\lambda) d\lambda, \quad (2.58)$$

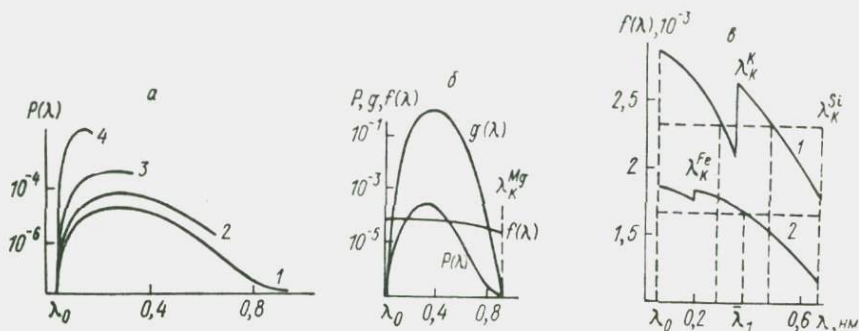


Рис. 2.17. Вид функций $P(\lambda)$, $f(\lambda)$ и $g(\lambda)$ в длинноволновой области [1].

a – при определении интенсивности различных линий в базальте ВМ: 1 – $MgK\alpha$, 2 – $SiK\alpha$, 3 – $KK\alpha$, 4 – $FeK\alpha$; *б* – для линии $MgK\alpha$ в базальте ВМ; *в* – $f(\lambda)$ для $SiK\alpha$ и бинарных смесей: 1 – $SiO_2 - K_2O$, 2 – $SiO_2 - Fe_2O_3$.

где $f(\bar{\lambda}) = (\mu_m \bar{\lambda} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi)^{-1}$; $g(\lambda) = n_\lambda \exp(-\mu_m^{\text{Be}} \lambda \rho d_{\text{Be}}) \tau_m^A \lambda$.

Как видно из рис. 2.17, б, применение обобщенной теоремы о среднем возможно благодаря монотонности функции $f(\lambda)$, в результате получается одно значение $\bar{\lambda}_1$, которое определяется по величине ее массового коэффициента ослабления пробой [1]:

$$\mu_m \bar{\lambda}_1 = \frac{\sin \varphi \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} g(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} P(\lambda) d\lambda} - \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi} \sin \varphi. \quad (2.59)$$

Определение $\bar{\lambda}_1$ может быть осложнено, если в пробе в заметных количествах присутствуют мешающие элементы с краями поглощения между λ_0 и λ_q^A (рис. 2.17, в) и функция $f(\lambda)$ имеет скачки, как и $\mu_m \lambda(\lambda)$, в результате чего может быть потеряна однозначность $\bar{\lambda}_1$. Однако такая ситуация бывает редко, только при весьма значительных содержаниях (> 50%) элементов, К-края которых располагаются вблизи $\bar{\lambda}_1$ для проб без мешающих элементов (рис. 2.17, в, кривая 1). В пробах горных пород и минералов, представляющих собой многокомпонентные смеси, скачки поглощения выражены слабо и $\bar{\lambda}_1$ определяется однозначно [1].

2.3. РЕНТГЕНОВСКАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ПРИ СМЕШАННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

2.3.1. Характеристическое излучение рентгеновской трубки

В спектре рентгеновской трубки всегда присутствует характеристическое излучение анода. Выражение для плотности потока l -линии q -серии анода в единицу телесного угла можно записать аналогично формулам,

применяемый в РСА с электронным зондом [26], фотон/(с·ср):

$$n_{ql}^a = 5,00 \cdot 10^{14} i_a b_q \bar{\omega}_q^a p_{ql}^a R_a (Z_a L_q^a)^{-1} f(\chi_l^a) [U_0 \ln U_0 - (U_0 - 1)] \times \\ \times (1 + \Delta_2^q), \quad (2.60)$$

где b_q — коэффициент в сечении ионизации q -уровня, определяемый экспериментально ($b_K = 0,35 \cdot 1,73 = 0,6055$ [26]; $b_L = b_{L1} + b_{L2} + b_{L3} = 0,400 + 0,6875 + 1,05 = 2,1375$ [52]); $\bar{\omega}_q^a$ — средний выход флуоресценции q -уровня ($\bar{\omega}_K^a = \omega_K^a$; $\bar{\omega}_L^a = \sum_{i=1}^3 V_{Li} \omega_{Li}^a$, здесь ω_{Li}^a — выход флуоресценции Li -подуровня анода; $V_{L1} = b_{L1}/b_L$; $V_{L2} = b_{L2}/b_L + f_{12}^a V_{L1}$; $V_{L3} = b_{L3}/b_L + f_{13}^a V_{L1} + f_{23}^a V_{L2}$; $f_{12}^a, f_{13}^a, f_{23}^a$ — вероятности переходов Костера—Кронига для атомов анода; p_{ql}^a — вероятность излучения l -линии q -серии (для K -серии данные берутся из табл. 2.3, для линий L -серии рассчитываются по формуле $p_{Ll}^a = p_{Lil}^a b_{Li}/b_L$, где p_{Lil}^a — вероятности излучения l -линии в Li -подсерии, т.е. значения из табл. 2.4); $U_0 = E_0/E_q^a$ — энергия электронов в единицах энергии q -уровня анода; Δ_2^q — доля вторичного возбуждения за счет тормозного излучения электронов (для K -уровня может быть использована упрощенная формула Грина—Косслета [26] $\Delta_2^K \approx 1,06 \cdot 10^{-7} Z^4$, для L -уровня можно аналогично записать $\Delta_2^L \approx 0,072 \cdot 10^{-7} (Z_a - 20)^3 Z_a^2$); остальные обозначения те же, что и в формуле (2.45), только величина L_q^a относится к E_q^a , а величина χ_l^a — к l -линии.

Аналогичная формула в расчете на 1 электрон приведена ранее в работе [35], в ней принято $b_L = 4 \cdot 0,058 Z_a^{0,55}$ и не учтено вторичное возбуждение, которое может давать значительный вклад, например для палладия ($Z_a = 46$) $\Delta_2^K \approx 0,48$, а для K -серии вольфрама вторичное возбуждение в 3 раза сильнее, чем прямое электронное.

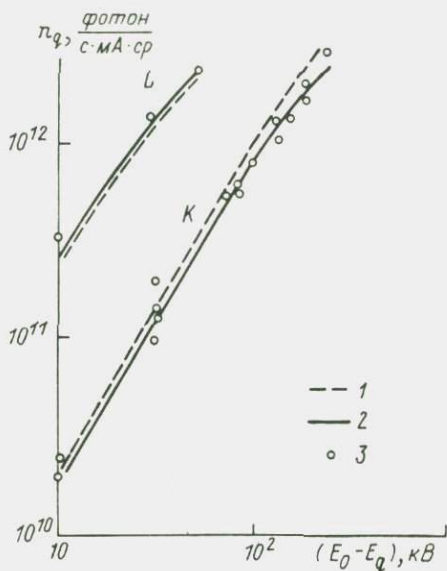
Как видно из рис. 2.18, расчеты по формуле (2.60) хорошо совпадают с экспериментом (погрешность не превышает 10–20%) и более строгой теорией [52], использующей общие интегральные выражения, решаемые численным интегрированием на ЭВМ. По-видимому, такой точности вполне достаточно для описания характеристического спектра рентгеновской трубки, ведь формула (2.60) дает абсолютное значение (фотон·с⁻¹·ср⁻¹) потока.

В заключение остановимся на зависимости n_{ql}^a от режима работы рентгеновской трубки. Естественно, значение n_{ql}^a прямо пропорционально анодному току i_a . Что касается напряжения V , то от его значения зависят множители L_q^a ; $f(\chi_l^a)$; $[U_0 \ln U_0 - (U_0 - 1)]$ в формуле (2.60).

Величина L_q^a очень слабо зависит от V , ведь $E_0 = eV$ стоит под знаком \ln . При низких напряжениях ($V = V_q^a - 5 V_q^a$) поправка на поглощение $f(\chi_l^a)$ близка к 1, так как глубина проникновения электронов в анод невелика. Поскольку $[U_0 \ln U_0 - (U_0 - 1)] \approx 0,365 (U_0 - 1)^{1,67}$ [26], при малых V $n_{ql}^a \sim (U_0 - 1)^{1,67} \sim (V - V_q^a)^{1,67}$, т.е. с увеличением на-

Рис. 2.18. Зависимость плотности потока характеристического излучения вольфрамового анода от напряжения на рентгеновской трубке при $i_a = 1$ мА.

1 — расчет по формуле (2.60); 2 — теоретические и 3 — экспериментальные результаты из работы [52].



пряжения поток характеристических линий растет быстрее, чем поток тормозного излучения близкой энергии, который пропорционален $(V - V_0)$.

При дальнейшем увеличении напряжения ($V > 5V_q^a$) электроны проникают в анод на глубину, соизмеримую с длиной пробега характеристического излучения, в результате начинает сказываться поглощение и быстро уменьшается величина $f(\chi_l^a)$, поэтому возрастание n_{ql}^a сначала замедляется, а при напряжении

$$V_{\max} \approx 86 Z_a^{-1/2} V_q^a \quad (2.61)$$

поток характеристического излучения достигает максимума (эмпирическая формула Хайна [1]). Дальнейшее повышение напряжения на трубке приводит к уменьшению n_{ql}^a .

2.3.2. Реальные спектры рентгеновских трубок

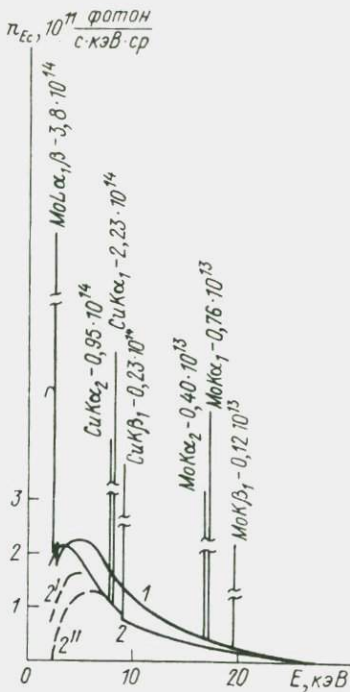
В реальных условиях спектр рентгеновской трубки всегда состоит из тормозного и характеристического компонентов, т.е. является смешанным. Спектральная плотность потока реального спектра, испускаемого рентгеновской трубкой, в расчете на единичный интервал энергии составит величину, фотон/(с·кэВ·ср),

$$n_{E_c} = (n_E + \sum_l n_l^a / \Delta E_l) e^{-\mu_{mE}^{\text{Be}} \rho_{\text{Be}}^d d_{\text{Be}}}, \quad (2.62)$$

где n_E может быть рассчитана по формулам (2.42) или (2.45); n_l^a — по формуле (2.60); ΔE_l — естественная ширина l -линии, кэВ.

На рис. 2.19 приведены теоретические спектры молибденового и медного анодов, рассчитанные по формуле (2.62) без учета поглощения в бериллиевом окне рентгеновской трубки (сплошные линии), а для медного анода также с учетом поглощения в толстом (0,5 мм) и тонком

Рис. 2.19. Спектры рентгеновских трубок с молибденовым (1) и медным (2) анодами (2' и 2'' – при толщине бериллия 0,1 и 0,5 мм; $i_a = 1$ мА).



(0,1 мм) окнах (штриховая линия). Как видно, спектральная плотность потока характеристических линий (даже для сравнительно невысокого напряжения 30 кВ) на 2–3 порядка выше, чем у тормозного спектра.

При прохождении через бериллиевое окно низкоэнергетическая часть спектра сильно поглощается: даже при тонком окне 0,1 мм $L\alpha$ -линия молибдена (2,3 кэВ) ослабляется более чем в 2 раза, через окно 0,5 мм проходит только 0,015 ее первоначальной интенсивности, а участок тормозного спектра с $E = 1,5$ кэВ почти нацело поглощается даже тонким окном (проходит всего 0,038 n_λ). Эти цифры иллюстрируют необходимость конструирования рентгеновских трубок с тонкими окнами для определения легких элементов.

Спектральную плотность потока смешанного спектра в расчете на единичный интервал длин волн можно вычислить по следующей формуле, фотон/(с·нм·ср):

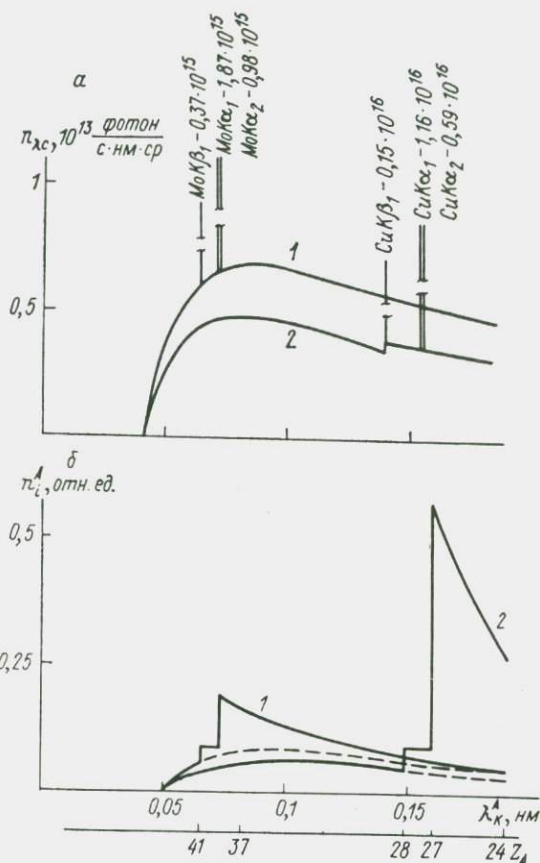
$$n_{\lambda c} = (n_\lambda + \sum_l n_l^a / \Delta \lambda_l) e^{-\mu_{m\lambda}^{\text{Be}} \rho_{\text{Be}} d_{\text{Be}}}, \quad (2.63)$$

где n_λ можно вычислить по формулам (2.43) или (2.47); $\Delta \lambda_l$ – естественная ширина l -линии, нм.

Результаты расчетов коротковолновой части спектров молибденового и медного анодов при $V = 30$ кВ приведены на рис. 2.20, а, это те же

Рис. 2.20. Возбуждение рентгеновской флуоресценции смешанным спектром.

a – первичные спектры молибденового (1) и медного (2) анодов ($V = 30$ кВ, $i_a = 1$ мА); *б* – интенсивность возбужденных этими спектрами *K* α -линий различных элементов [20]; штриховая линия – $(n_i^A)_T$.



спектры, что и на рис. 2.19, только в волновой дисперсии. На рис. 2.20, б показаны изменения интенсивности флуоресцентного излучения *K*-серии чистых элементов *A* [20], возбужденного этими спектрами, в зависимости от положения их *K*-краев поглощения; ниже приведена шкала Z_A – атомных номеров этих элементов.

Очевидно, что *K*-серия элементов, у которых $\lambda_K^A < \lambda_I^{\text{min}}$ самой коротковолновой линии анода, возбуждается только тормозным излучением; этот случай подробно рассмотрен в разделе 2.2.2. Более легкие элементы, у которых $\lambda_K^A > \lambda_I^{\text{min}}$, возбуждаются смешанным спектром.

2.3.3. Расчет потока рентгеновской флуоресценции при смешанном возбуждении

Рентгеновская флуоресценция определяемого элемента *A*, возбужденная в анализируемой пробе смешанным излучением, является суммой двух составляющих:

$$n_i^A = (n_i^A)_T + \sum_{l=1}^r (n_i^A)_l \quad (2.64)$$

Первое слагаемое обусловлено тормозным излучением рентгеновской трубки и может быть рассчитано по формулам (2.56) или (2.57).

Второе слагаемое само представляет сумму вкладов всех характеристических l -линий анода (r – общее число l -линий, у которых $\lambda_l < \lambda_q^A$), каждый из членов суммы рассчитывается по формуле (2.28) для монохроматического возбуждения, в которой $n_l = n_l^a$.

Общее выражение для потока аналитической i -линии при смешанном возбуждении можно записать так:

$$n_i^A = k_i C_A \left[\int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} \frac{n_\lambda \exp(-\mu_{m\lambda}^{\text{Be}} \rho_{\text{Be}} d_{\text{Be}}) \tau_{m\lambda}^A}{\mu_{m\lambda} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi} d\lambda + \sum_{l=1}^r \frac{n_l^a \exp(-\mu_{ml}^{\text{Be}} \rho_{\text{Be}} d_{\text{Be}}) \tau_{ml}^A}{\mu_{ml} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi} \right]. \quad (2.65)$$

Обозначив первое и второе слагаемое в квадратных скобках соответственно как $F_A(\mu_{m\lambda}, \mu_{mi})$ и $F_A(\mu_{ml}, \mu_{mi})$, перепишем (2.65):

$$n_i^A = k_i C_A [F_A(\mu_{m\lambda}, \mu_{mi}) + \sum_{l=1}^r F_A(\mu_{ml}, \mu_{mi})]. \quad (2.66)$$

В работе [29] предложено плотность потока смешанного спектра рентгеновской трубки записывать так:

$$n_{\lambda c} = [n_\lambda + \sum_l \delta(\lambda - \lambda_l) n_l^a] \exp(-\mu_{m\lambda}^{\text{Be}} \rho_{\text{Be}} d_{\text{Be}}),$$

где $\delta(\lambda - \lambda_l)$ – импульсная функция $\delta(x)$, равная 0 при любых x , кроме $x = 0$, когда $\delta(0) = 1$. Это позволяет формулу (2.65) записать в более удобной для численного интегрирования форме:

$$n_i^A = k_i C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} \frac{n_{\lambda c} \tau_{m\lambda}^A d\lambda}{\mu_{m\lambda} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi}. \quad (2.67)$$

Обозначая интеграл через $F_A(\mu_{m\lambda}, \mu_{ml}, \mu_{mi})$, получаем

$$n_i^A = k_i C_A F_A(\mu_{m\lambda}, \mu_{ml}, \mu_{mi}). \quad (2.68)$$

Относительный вклад в регистрируемую величину n_i^A тормозного и характеристического излучения рентгеновской трубки определяется слагаемыми в выражении (2.66), он меняется в зависимости от положения q -края поглощения определяемого элемента A относительно характеристических линий анода. Из рис. 2.20, б, где штриховой линией показана величина $(n_i^A)_T$, видно, что интенсивные характеристические линии анода очень эффективно возбуждают флуоресценцию определяемого элемента. Если λ_q^A близко к λ_l^a с длинноволновой стороны, флуоресценция почти полностью обусловлена характеристическим излучением трубки (особенно для медного анода), причем вклад его увеличивается с ростом

напряжения на трубке, так как интенсивность характеристического излучения трубки растет быстрее, чем тормозного. Следовательно, для достижения оптимальных условий регистрации i -линии конкретного элемента A или группы определяемых элементов необходимо выбирать такой анод трубки, чтобы его характеристическое излучение было как можно ближе с коротковолновой стороны от λ_q^A , и подавать на трубку максимально возможное напряжение.

В случае смешанного возбуждения для упрощения расчетов можно пользоваться эффективной длиной волны смешанного спектра $\tilde{\lambda}$. Опыт показывает, что даже в длинноволновой области спектра $\tilde{\lambda}$ близка к длине волны наиболее интенсивной линии анода [1], поэтому в качестве первого приближения можно принять $\tilde{\lambda} = \lambda_{K\alpha}^a$ или $\tilde{\lambda} = \lambda_{L\alpha}^a$, если в возбуждении флуоресценции участвует $K\alpha$ - или $L\alpha$ -излучение анода.

Для более точного расчета $\tilde{\lambda}$ необходимо учитывать относительный вклад тормозного и характеристического возбуждения по формуле [1]:

$$\tilde{\lambda} = \frac{\tilde{\lambda} F_A(\mu_{m\lambda}, \mu_{mi}) + \sum_{l=1}^r \lambda_l F_A(\mu_{ml}, \mu_{mi})}{F_A(\mu_{m\lambda}, \mu_{mi}) + F_A(\mu_{ml}, \mu_{mi})}, \quad (2.69)$$

где $\tilde{\lambda}$ – эффективная длина волны тормозного спектра, определение которой подробно рассмотрено в разделе 2.2.2.

В формулах (2.65)–(2.69) учтено только первичное возбуждение элемента смешанным спектром рентгеновской трубки. Если в пробе имеется элемент B с j -линиями, которые приводят к вторичному возбуждению аналитической i -линии ($\lambda_j^B < \lambda_q^A$), величина n_i^A увеличится в $1 + \gamma_A^B$ раз. Доля вторичного возбуждения, связанная с характеристическими линиями анода, может быть оценена как и в случае монохроматического излучения [формула (2.34)]. Для тормозной составляющей флуоресценции вклад дополнительного возбуждения j -линией элемента B аналогично составит [1]

$$\gamma_A^{Bj} = 0,5 r_q^B \omega_q^B p_{qj} C_B \tau_{mj} F_B^L(\mu_{m\lambda}, \mu_{mi}) F_A^{-1}(\mu_{m\lambda}, \mu_{mi}), \quad (2.70)$$

где

$$F_B^L(\mu_{m\lambda}, \mu_{mi}) = \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^B} \frac{n\lambda \exp(-\mu_m^{\text{Be}} \lambda \rho_{\text{Be}}^d) \tau_{mA}^B L_{AB}(\lambda)}{\mu_{m\lambda} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi} d\lambda;$$

остальные обозначения те же, что и в формуле (2.34).

Поток аналитической i -линии при смешанном возбуждении с учетом эффекта вторичного возбуждения будет равен

$$n_A = k_i C_A F_A(\mu_{m\lambda}, \mu_{ml}, \mu_{mi}) (1 + \gamma_A), \quad (2.71)$$

где $\gamma_A = \sum_B \sum_j \gamma_A^{Bj}$ – общий вклад вторичного возбуждения. Величина

$F_A (\mu_{m\lambda}, \mu_{ml}, \mu_{mi})$ называется интегралом возбуждения [1], она определяет зависимость n_i^A от формы первичного спектра и поглощающих свойств пробы, т.е. матричный эффект, обусловленный поглощением в пробе первичного и флуоресцентного излучения.

Формула (2.71) является общим выражением, которое учитывает все основные процессы взаимодействия первичного и флуоресцентного излучения в гомогенной пробе.

2.4. РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В УСЛОВИЯХ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

При рассеянии рентгеновского фотона вся или почти вся его энергия передается вторичному фотону, который распространяется под углом к первоначальному направлению. В зависимости от соотношения энергий первичного E_1 и рассеянного E_s квантов различается упругое ($E_s = E_1$) и неупругое ($E_s < E_1$) рассеяние.

Упругое рассеяние называется когерентным (от лат. *cohaerentia* — связь, сцепление), поскольку рассеянные фотоны связаны по фазе и происходит интерференция излучения, рассеянного на разных электронах и атомах, при этом проявляются волновые свойства рентгеновского излучения.

Неупругое рассеяние может происходить по-разному. Наибольшую вероятность имеет некогерентное, или комптоновское, рассеяние, при котором проявляются корпускулярные свойства рентгеновского излучения. Другие виды неупругого рассеяния (комбинационное, на плазмонах, параметрическое) в спектрах практически не проявлены. Исключение составляет только резонансное комбинационное рассеяние, имеющее при определенных условиях интенсивность того же порядка, что и некогерентное. Поэтому в дальнейшем остановимся подробно на когерентном и некогерентном рассеянии, которые всегда проявлены во вторичных спектрах, а также на резонансном комбинационном рассеянии, которое может быть использовано в рентгеноспектральном анализе.

Основные закономерности процессов когерентного и некогерентного рассеяния легко понять, если рассмотреть сначала, как рассеивают свободные электроны, а затем уже отдельные атомы и их совокупности (реальные вещества).

2.4.1. Рассеяние свободными электронами

Если распространяющийся вдоль оси x рентгеновский квант с энергией E_1 (рис. 2.21, *a*) представить как электромагнитную волну, то под действием ее пульсирующего электромагнитного поля, имеющего частоту $\nu_1 = E_1/h$, свободный покоящийся электрон e , находящийся в точке O , начнет колебаться с такой же частотой и излучать вторичную электромагнитную волну такой же энергии (классическая теория Дж. Томсона), т.е. рассеяние будет упругим (когерентным).

Если первичное излучение плоско поляризовано так, что вектор элект-

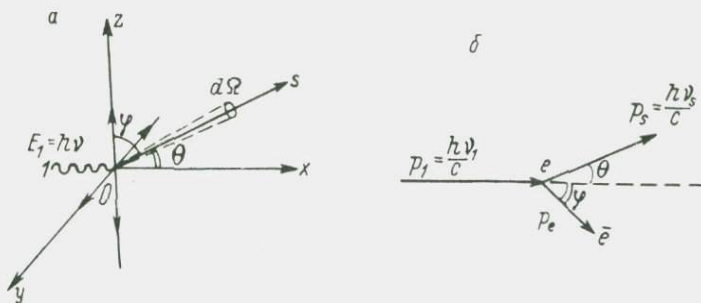


Рис. 2.21. Рассеяние рентгеновских фотонов на свободном электроне.

a – теория Томсона, *б* – теория Комптона.

рической напряженности электромагнитной волны, который всегда перпендикулярен к направлению ее распространения, расположен в плоскости xOz , то электрон будет колебаться возле точки O вдоль оси z (на рис. 2.21, *a* направление колебаний электрона показано стрелками). В соответствии с классической электродинамикой интенсивность излучения колеблющегося электрона (как и любого электрического заряда) в определенном направлении s пропорциональна квадрату синуса угла φ между этим направлением и направлением колебаний электрона. Следовательно, в этом случае интенсивность рассеянного излучения будет максимальной в плоскости xOy и равна 0 по оси z . Если же первичная волна линейно поляризована в перпендикулярном направлении (электрический вектор направлен по оси y и электрон колеблется по этой оси), то максимальной интенсивность будет в плоскости xOz , а по оси y интенсивность равна 0. И в том и в другом случае вдоль оси x (в обоих направлениях) наблюдается максимальная интенсивность.

Когда первичная электромагнитная волна не поляризована, равновероятна любая ориентировка ее электрического вектора и рассеивающий электрон колеблется в плоскости yOz по любым направлениям. Поэтому он излучает сильнее всего вдоль оси x и слабее всего в плоскости своих колебаний, так как по определенному направлению в этой плоскости не будет излучаться вторичных волн, когда электрон колеблется по этому направлению. Количественная оценка такой ситуации по формулам классической электродинамики позволяет получить известную формулу Томсона, по которой можно рассчитать дифференциальное сечение (отнесенное к единице телесного угла $d\Omega$) когерентного рассеяния на свободном электроне:

$$d_e \sigma^T / d\Omega = r_0^2 (1 + \cos^2 \theta) / 2, \quad (2.72)$$

где $r_0 = e^2 / (m_0 c^2)$ – классический радиус электрона; e и m_0 – заряд и масса покоя электрона; $r_0^2 = 7,94 \cdot 10^{-26}$ см².

Величина $d_e \sigma^T / d\Omega$ определяет интенсивность рассеяния под опреде-

ленным углом θ к направлению первичных квантов (см. рис. 2.21, а). Как видно, она будет максимальной при рассеянии вперед ($\theta = 0^\circ$) и назад ($\theta = 180^\circ$) и минимальной в перпендикулярном направлении ($\theta = 90^\circ$), что вытекает из приведенных выше рассуждений о волновой природе рентгеновского излучения.

Совершенно иная картина рассеяния представится, если рассматривать первичный фотон как частицу с энергией $E_1 = h\nu_1$ и импульсом $p_1 = h\nu_1/c$ (корпускулярная теория Комптона). В результате столкновения с покоящимся свободным электроном фотон передает ему часть энергии, вследствие чего рассеивается на угол θ , а электрон, получая некоторый импульс p_e , движется под углом φ к направлению первичного кванта (см. рис. 2.21, б). При этом энергия рассеянного кванта $E_s^{\text{HK}} = E_1 - E_{\text{кин}}$, где $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия электрона отдачи. Очевидно, $E_s^{\text{HK}} < E_1$, а $\lambda_s^{\text{HK}} = hc/E_s > \lambda_1$. В соответствии с законами сохранения энергии и импульса происходящее при некогерентном рассеянии на свободном электроном изменении (увеличение) длины волны составляет [6]

$$(\Delta\lambda)_c = \lambda_s - \lambda_1 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta). \quad (2.73)$$

Как видно, эта величина, называемая комптоновским изменением длины волны, не зависит от λ_1 , а определяется только углом рассеяния θ . При $\theta = 90^\circ$ она составляет $(\Delta\lambda)_\perp = h/(m_0 c) = 0,00243$ нм, а при обратном рассеянии ($\theta = 180^\circ$) она максимальна — $2(\Delta\lambda)_\perp$.

Длина волны некогерентно рассеянного на свободном электроном излучения составит $\lambda_s = \lambda_1 + (\Delta\lambda)_c$, а его энергия определяется известной формулой Комптона:

$$E_s^{\text{HK}} = E_1 / \left[1 + \frac{E_1}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta) \right]. \quad (2.74)$$

Заметим здесь, что в соответствии с этой формулой первичный фотон может потерять сколь угодно малую часть энергии $(\Delta E)_c = E_1 - E_s$ при $E_1 \rightarrow 0$ или при $\theta \rightarrow 0$, когда $E_s \rightarrow E_1$, поэтому некогерентное рассеяние на свободном электроном возможно вперед при любой первичной энергии рассеиваемого фотона.

Корпускулярная (квантовая) теория Комптона позволяет рассчитать энергию (длину волны) некогерентно рассеянного фотона, но не интенсивность рассеянного излучения. Последняя определяется на основании квантовой механики размером дифференциального сечения рассеяния, вычисляемой по известной формуле Клейна—Нишины—Тамма:

$$d_e \sigma^{\text{KNT}} / d\Omega = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{E_s}{E_1} \right)^2 \left(\frac{E_1}{E_s} + \frac{E_s}{E_1} - \sin^2 \theta \right). \quad (2.75)$$

Эта формула при $E_s \rightarrow E_1$ ($\lambda_s \rightarrow \lambda_1$) переходит в формулу Томсона.

2.4.2. Рассеяние отдельными атомами

Рассмотренные теории рассеяния свободными электронами можно без изменений и дополнений применять и к атомным электронам в двух случаях: а) при рассеянии на одноэлектронном атоме длинноволнового излучения, если область локализации атомного электрона (электронное облако) значительно меньше λ_1 рассеиваемого фотона, и тогда дифференциальное сечение когерентного рассеяния атома равно электронному томсоновскому сечению, б) при рассеянии очень жесткого излучения, энергия которого значительно больше энергии связи любого из Z атомных электронов, когда атом рассеивает некогерентно как Z свободных электронов:

$$d_a \sigma^{\text{HK}}/d\Omega = (d_e \sigma^{\text{KNT}}/d\Omega)Z. \quad (2.76)$$

Комптоновское рассеяние преобладает при $E > 200$ кэВ, т.е. в области γ -излучения. В области рентгеновского характеристического излучения ($E < 120$ кэВ) пренебрегать влиянием связи электронов с атомом и их движением нельзя и процесс рассеяния усложняется, хотя принципы рассеяния, предсказанные теориями Томсона и Комптона для свободных электронов, остаются неизменными.

В реальных атомах электроны, находясь в непрерывном движении около ядра, образуют электронное облако, размеры и конфигурация которого являются индивидуальными для каждого элемента. В любой точке электронного облака происходит томсоновское когерентное рассеяние, его интенсивность пропорциональна электронной плотности в данной точке, а рассеянное в разных точках излучение связано по фазе. Поэтому когерентно рассеянное на атоме излучение создает сложную интерференционную картину, характер которой можно представить, рассматривая рассеяние на двух электронах.

Когда на два электрона e_1 и e_2 (рис. 2.22, а) направлен пучок монохроматического излучения от одного источника, волновая поверхность P (поверхность одинаковых фаз, перпендикулярная к направлению этого пучка) первичных лучей I и II достигает соответствующих электронов в разное время. На волновой поверхности S потока, рассеянного под углом θ , лучи I' и II'' по фазе будут отличаться на величину $\Delta = 2\pi\nu_1 \frac{Ce_2 D}{c} = 2\pi \frac{Ce_2 D}{\lambda_1}$, где $Ce_2 D$ – разность хода лучей II и I на поверхности S . Если $Ce_2 D$ равно целому числу волн $n\lambda_1$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), $\Delta = 2\pi n$ и рассеянные лучи I' и II'' будут иметь одинаковые фазы. Тогда амплитуды электрического вектора электромагнитных волн, рассеянных на электронах e_1 и e_2 , сложатся, суммарная амплитуда будет в 2 раза больше, а интенсивность, которая в соответствии с классической электродинамикой пропорциональна квадрату амплитуды (формула Умова–Пойнтинга), будет в 4 раза больше, чем интенсивность рассеяния одним свободным электроном, которая определяется томсоновским сечением

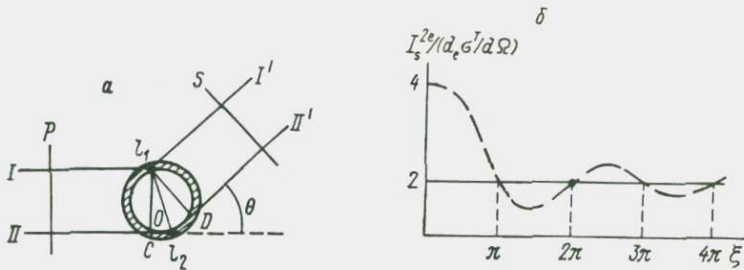


Рис. 2.22. Когерентное рассеяние рентгеновского излучения на двух электронах.

$d_e \sigma^T/d\Omega$. Если же Ce_2D равно полуцелому числу волн $n\lambda_1/2$, $\Delta = \pi n$ и при нечетных n суммарная интенсивность рассеяния равна 0, так как волны I и II приходят в противофазе. В промежуточных случаях интенсивность меняется от 0 до $4 d_e \sigma^T/d\Omega$.

Как видно, интенсивность зависит от угла θ , λ_1 и положения электронов e_1 и e_2 . Большой интерес представляет решение задачи в общем случае — для всех возможных положений $e_1 O e_2$, когда электроны равномерно вращаются вокруг точки O , а расстояние $e_1 e_2 = s$ сохраняется, т.е. 2 электрона равномерно распределены внутри сферического слоя диаметра s (заштрихованная область на рис. 2.22, а). Решение этой задачи на основе классической электродинамики [13] дает интенсивность рассеяния таким сферическим слоем:

$$I_s^{2e} = 2 \frac{d_e \sigma^T}{d\Omega} (1 - \sin \xi/\xi), \quad (2.77)$$

где $\xi = (4\pi s/\lambda_1) \sin(\theta/2)$.

Как видно, при $\xi \rightarrow 0$ $I_s^{2e} \rightarrow 4 d_e \sigma^T/d\Omega$. Это будет выполняться для длинноволнового излучения ($\lambda_1 \rightarrow \infty$) или при очень близком расположении электронов ($s \rightarrow 0$), когда суммарная амплитуда электрического вектора рассеянной волны удваивается, а интенсивность учетверяется. Заметим, что то же будет наблюдаться при рассеянии вперед ($\theta = 0$), так как в этом случае разность фаз рассеянного излучения $\Delta = 0$ при любом λ вследствие распространения первичной и рассеянной волны по одному направлению.

В другом, крайнем случае, когда $s \gg \lambda_1$ ($\xi \rightarrow \infty$), $I_s^{2e} \rightarrow 2 d_e \sigma^T/d\Omega$, так как электроны, расположенные на большом расстоянии, рассеивают независимо и происходит сложение интенсивностей, а не амплитуд, как в предыдущей ситуации.

В общем случае когерентное рассеяние на сферическом слое создает типичную интерференционную картину (см. рис. 2.22, б), при этом аргументом является величина $\xi = (4\pi s/\lambda) \sin(\theta/2)$.

Для получения интенсивности когерентного рассеяния реальным атомом его электронное облако рассматривается как совокупность сфери-

ческих слоев и вычисляется суммарная амплитуда рассеяния всем электронным облаком. Так, для одноэлектронного атома атомное дифференциальное сечение когерентного рассеяния вычисляется по формуле [13, 6]:

$$d_a \sigma^K / d\Omega = (d_e \sigma^T / d\Omega) f^2, \quad (2.78)$$

где $f = \int_0^\infty p(r) [\sin \zeta r / (\zeta r)] dr$ – фактор электронной структуры, представляющий собой отношение амплитуд электрического вектора электромагнитных волн, рассеянных на одноэлектронном атоме и на свободном покоящемся электроне; r – расстояние от ядра атома; $p(r) dr$ – вероятность нахождения электрона в шаровом слое между сферами радиусов r и $r + dr$ (плотность электронного облака в шаровом слое); $\zeta = (4\pi/\lambda_1) \times \sin(\theta/2)$.

Для многоэлектронного атома суммируются факторы f всех Z электронов, в результате рассчитывается атомный форм-фактор $F = \sum_{i=1}^Z f_i$, который равен отношению амплитуды электрического вектора излучения, рассеянного всем атомом, к амплитуде излучения, которое рассеивает один покоящийся электрон. Интенсивность когерентно рассеянного атомом излучения, которая пропорциональна квадрату амплитуды, тогда определится дифференциальным сечением атомного коэффициента когерентного рассеяния

$$\frac{d_a \sigma^K}{d\Omega} = \frac{d_e \sigma^T}{d\Omega} F^2. \quad (2.79)$$

Для вычисления F нужно знать строение электронного облака атома. Задача решается на основе квантовой механики по методу самосогласованного поля Хартри–Фока–Слэйтера, результаты представляются в виде таблиц [47], в которых величина F для каждого элемента определяется универсальным аргументом $(1/\lambda) \sin(\theta/2)$. Существует и приближенный метод расчета Томаса–Ферми, при котором атомный форм-фактор F зависит от аргумента $g = (5,91/\lambda) \sin(\theta/2) Z^{-1/3}$ [13]. Как видно из рис. 2.23, расчеты по теории Томаса–Ферми отличаются от более точных квантовомеханических, так как влияние индивидуального строения атомов величиной $g \sim Z^{-1/3}$ учитывается не полностью. Но аргументом g можно воспользоваться для получения простой аппроксимирующей формулы

$$F \approx Z(e^{-g} + 0,12), \quad (2.80)$$

которая в диапазоне $g = 0,1 \div 5$ лучше, чем расчеты по методике Томаса–Ферми, осредняет точные значения атомных форм-факторов (см. рис. 2.23) для различных элементов.

Значения F рассчитываются без учета энергии связи электронов, только по их расположению вокруг ядра. Наличие энергии связи осложняет когерентное рассеяние, так как это аналогично наличию у электронов собственных колебаний соответствующей частоты, в результате происходит

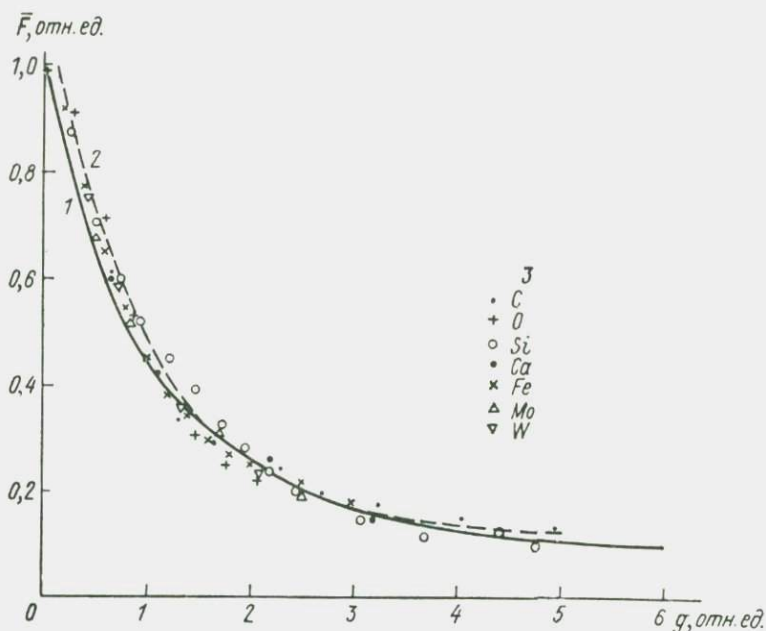


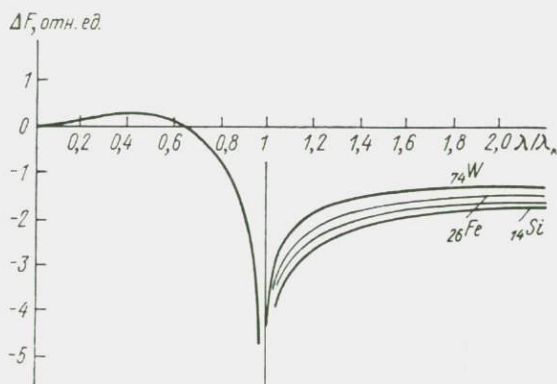
Рис. 2.23. Зависимость нормированного атомного форм-фактора \bar{F} от аргумента g . Расчеты: 1 – по Томасу–Ферми [13], 2 – по формуле (2.80), 3 – по работе [47].

сложение собственных и вынужденных колебаний и изменение фазы результирующей электромагнитной волны. Чем ближе частоты (длины волн) края поглощения и рассеиваемого излучения, тем сильнее искажается результирующая волна. В пределе при совпадении частот (длин волн) вынужденные колебания находятся в противофазе с собственными колебаниями электрона из-за того, что отрицательно заряженный электрон движется в сторону, противоположную направлению электрического вектора падающей электромагнитной волны. В этом случае интенсивность когерентно рассеянного атомом излучения близка к нулю при любом угле рассеяния θ , т.е. в величину атомного форм-фактора F вводится поправка ΔF на так называемое аномальное рассеяние вблизи края поглощения (при $\lambda_1 \rightarrow \lambda_K$ $\Delta F \rightarrow -F$). В общем случае ΔF зависит от соотношения λ_1 и длин волн краев поглощения (рис. 2.24), а при $\lambda_1 < \lambda_K$ аномальное рассеяние даже увеличивает интенсивность когерентного рассеяния на атоме. Таким образом, с учетом энергии связи атомных электронов

$$d_a \sigma^K / d\Omega = (d_e \sigma^T / d\Omega) (F + \Delta F)^2. \quad (2.81)$$

Зависимости дифференциальных сечений от λ , θ и Z будут рассмотрены ниже, здесь только приведем формулы для приближенных расчетов. Если $\lambda < 0,9 \lambda_K$, когда аномальное рассеяние практически не влияет,

Рис. 2.24. Зависимость поправки ΔF на аномальное рассеяние от длины волны вблизи K -краев поглощения [13].



в соответствии с формулами (2.79) и (2.80)

$$\frac{d_a \sigma^K}{d\Omega} \approx \frac{d_e \sigma^T}{d\Omega} [Z(e^{-g} + 0,12)]^2. \quad (2.82)$$

По другую сторону от K -края поглощения (при $1,1 \lambda_K < \lambda < 0,9 \lambda_{L_I}$) аномальное рассеяние приблизительно учитывается уменьшением значения атомного форм-фактора на 2 (число K -электронов) и формула (2.82) преобразуется:

$$\frac{d_a \sigma^K}{d\Omega} \approx \frac{d_e \sigma^T}{d\Omega} [Z(e^{-g} + 0,12) - 2]^2. \quad (2.83)$$

Некогерентное рассеяние на реальном атоме, содержащем Z электронов, имеет меньшую вероятность, чем на Z свободных электронах, поскольку связанные электроны могут быть удалены со своего уровня лишь при передаче им энергии, большей, чем их энергия связи. Только тогда образуется электрон отдачи с некоторой кинетической энергией или связанный электрон будет возбужден на свободный внешний уровень, разрешенный правилами отбора. Вероятность некогерентного рассеяния на реальном атоме учитывается значением функции некогерентного рассеяния [13] $S = (1 - \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z f_i^2 - C)$, где f_i — фактор электронной структуры i -электрона; C — поправка на электронные переходы, запрещенные правилами отбора. А интенсивность некогерентного рассеяния реальным атомом в определенном направлении равна дифференциальному коэффициенту (сечению) некогерентного рассеяния

$$\frac{d_a \sigma^{HK}}{d\Omega} = \frac{d_e \sigma^{KNT}}{d\Omega} ZS. \quad (2.84)$$

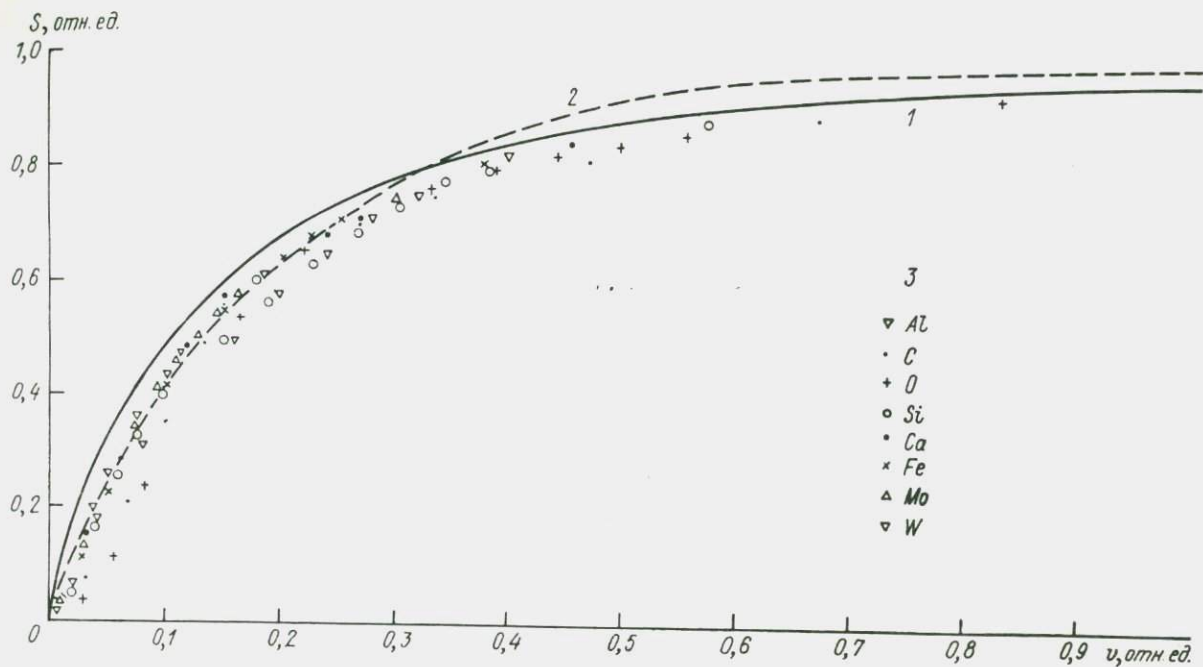


Рис. 2.25. Зависимость функции некогерентного рассеяния S от аргумента v .

Расчеты: 1 — по Томасу—Ферми, 2 — по формуле $S = 1 - e^{-5v}$, 3 — по работам [41, 42].

Произведение ZS – фактор некогерентного рассеяния – представляет собой отношение интенсивности некогерентного рассеяния реальным атомом к интенсивности некогерентного рассеяния свободным электроном. В данном случае складываются интенсивности, а не амплитуды, так как рассеянное под разными углами излучение имеет разные энергии длин волн и по фазам не связано (отсюда и термин некогерентное).

Величина S (и ZS) зависит от λ , θ и Z рассеивающего атома и вычисляется точно методом Хартри–Фока для каждого элемента в зависимости от аргумента $(1/\lambda)\sin(\theta/2)$ [41, 42]. Приближенный метод расчета

Томаса–Ферми представляет S как функцию от аргумента $v = \frac{2,21}{Z^{2/3}} \times \frac{\sin(\theta/2)}{\lambda}$ (рис. 2.25), которым можно воспользоваться для приближенных расчетов S . Как видно из рис. 2.25, простая функция экспоненциального вида $1 - e^{-5v}$ хорошо осредняет общую зависимость S от v , а при $v = 0,1 \div 0,3$ даже лучше, чем метод Томаса–Ферми. Следовательно, при $v > 0,1$ можно пользоваться следующей приближенной формулой:

$$\frac{d_a \sigma^{\text{HK}}}{d\Omega} \approx \frac{d_e \sigma^{\text{KNT}}}{d\Omega} Z (1 - e^{-5v}). \quad (2.85)$$

Вторым важным следствием связанности электронов является расширение некогерентной линии – рассеянный под определенным углом θ фотон имеет не всегда одинаковую энергию E_S , как это следует из корпускулярной теории Комптона. По квантовомеханической теории [13, 6] вследствие наличия энергии связи и движения электронов в атоме ширина некогерентной линии δE на половине ее максимума зависит от энергии связи $E_{\text{св}}$ электрона, на котором происходит некогерентное рассеяние, и энергии $\Delta E = E_1 - E_S$, теряемой фотоном в соответствии с формулой Комптона (2.74). Соотношение этих величин приближенно определяется формулой Вентцеля [13]:

$$\delta E / \Delta E \approx \sqrt{E_{\text{св}} / \Delta E}, \quad (2.86)$$

из которой следует, что при соизмеримых значениях ΔE и $E_{\text{св}}$ расширение будет заметным. Например, при $E_1 = 17,5$ кэВ (Мо $K\alpha$ -линии) и $\theta = 90^\circ$, когда фотон теряет $\Delta E = 560$ эВ, если рассеяние происходит на K -электронах водорода ($E_K = 13,5$ эВ), ширина некогерентной линии составит $\delta E = 0,16 \Delta E = 90$ эВ. В тех же условиях рассеяние на K -электронах углерода ($E_K = 350$ эВ) даст некогерентную линию с шириной $\delta E = 0,8 \Delta E = 450$ эВ.

В многоэлектронных атомах некогерентная линия является суперпозицией нескольких линий различной ширины [13, 6], образованных рассеянием на электронах разных уровней, но в реальных спектрах при достаточном разрешении аппаратуры ее расширение при увеличении Z (увеличении $E_{\text{св}}$) видно при хорошей коллимации первичного и вторичного пучков (см. ниже).

Таким образом, рассеяние на реальных атомах представляет собой

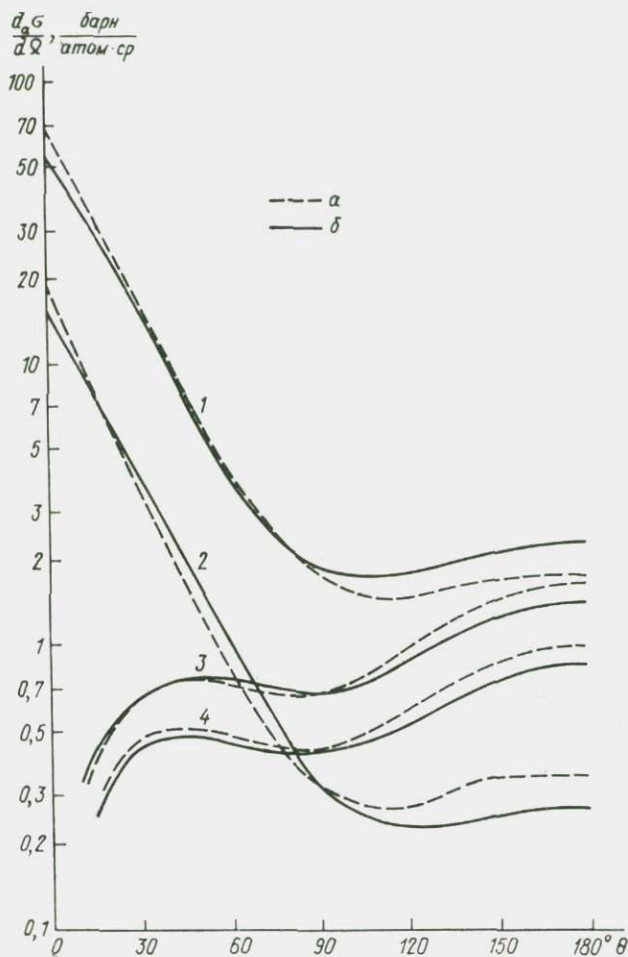


Рис. 2.26. Зависимость $d_a \sigma / d\Omega$ от угла рассеяния θ при $\lambda = 0,071$ нм для железа (1, 3) и кремния (2, 4).

a — по формулам (2.82), (2.83) и (2.85); b — по работе [2]; 1, 2 — $d_a \sigma^K / d\Omega$; 3, 4 — $d_a \sigma^{HK} / d\Omega$.

довольно сложный процесс, а дифференциальные атомные коэффициенты рассеяния, определяющие интенсивность рассеянного под определенным углом излучения, являются сложными функциями трех аргументов: θ , λ и Z .

Зависимость $d_a \sigma / d\Omega$ от угла рассеяния (сплошные кривые на рис. 2.26) иллюстрирует конкурирующий характер двух видов рассеяния. При малых углах происходит преимущественно когерентное рассеяние, так как при этом лучи, рассеянные разными электронами атома,

имеют почти одинаковую фазу и атом элемента рассеивает как Z^2 свободных электронов [6]. Некогерентное рассеяние на связанных электронах атома, наоборот, вперед невозможно, так как фотоны при этом не теряют энергии, что видно из формулы (2.74), вследствие чего не могут вырвать электрон из атома. Этим некогерентное рассеяние отличается от комптон-эффекта на свободных покоящихся электронах, когда наибольшую вероятность имеет рассеяние вперед (формула Клейна–Нишины–Тамма).

С увеличением угла рассеяния $d_a \sigma^K/d\Omega$ уменьшается, поскольку увеличивается разность фаз лучей, рассеянных отдельными электронами атома, что уменьшает F . Кроме того, томсоновское сечение $d_e \sigma^{\uparrow}/d\Omega$ имеет минимум при $\theta = 90^\circ$. Некоторое возрастание $d_a \sigma^K/d\Omega$ при углах $\theta > 120^\circ$ обусловлено ростом томсоновского сечения. Для вероятности некогерентного рассеяния зависимость иная; с увеличением θ возрастает энергия, передаваемая фотоном электрону отдачи, и некогерентное рассеяние становится возможным на тех электронах, у которых энергия связи с ядром меньше этой энергии. Квантовомеханические расчеты [41, 42] показывают, что изменение $d_a \sigma^{\text{HK}}/d\Omega$ происходит постепенно вследствие того, что энергия, передаваемая квантом связанному электрону, имеет не строго определенное значение, как это следует из теории Комптона для свободных электронов, а распределена в некотором довольно широком интервале около этого значения. Это явление находит отражение также и в отмеченном выше расширении некогерентной линии. Поэтому, когда энергия связи электронов соизмерима с энергией, теряемой фотоном при рассеянии, вероятность некогерентного рассеяния при уменьшении угла рассеяния θ уменьшается плавно, т.е. электроны, имеющие определенную энергию связи, выбывают из процесса некогерентного рассеяния постепенно, а не скачком.

Зависимость $d_a \sigma/d\Omega$ от длины волны рассеиваемого излучения λ (рис. 2.27) определяется теми же закономерностями. При увеличении λ вследствие уменьшения относительных размеров электронного облака атома когерентное рассеяние усиливается возрастающей внутриатомной интерференцией, из-за чего при $\lambda \rightarrow \infty$ величина $F \rightarrow Z$. На фоне этого общего увеличения $d_a \sigma^K/d\Omega$ наблюдаются резонансные спады вблизи K -скачков поглощения (0,672 нм – для ${}_{14}\text{Si}$ и 0,174 нм – для ${}_{26}\text{Fe}$). Такие же спады возникают и вблизи L - и M -краев.

Некогерентное рассеяние жестких фотонов ($\lambda < 0,02$ нм) происходит так же, как и на свободных электронах, поскольку энергия, передаваемая фотоном электрону, гораздо больше энергии связи любых электронов атома. При этом функция некогерентного рассеяния $S \rightarrow 1$ и атом рассеивает как Z свободных независимых электронов. Некоторый рост $d_a \sigma^{\text{HK}}/d\Omega$ при малых λ (до 0,03–0,04 нм) происходит вследствие возрастания сечения Клейна–Нишины–Тамма. При дальнейшем увеличении λ энергия, передаваемая фотоном электрону отдачи, уменьшается и становится соизмеримой с энергией K -края, что приводит к исключению K -электронов из процесса некогерентного рассеяния и, следовательно, к уменьшению $d_a \sigma^{\text{HK}}/d\Omega$. Затем по мере увеличения λ некогерентное

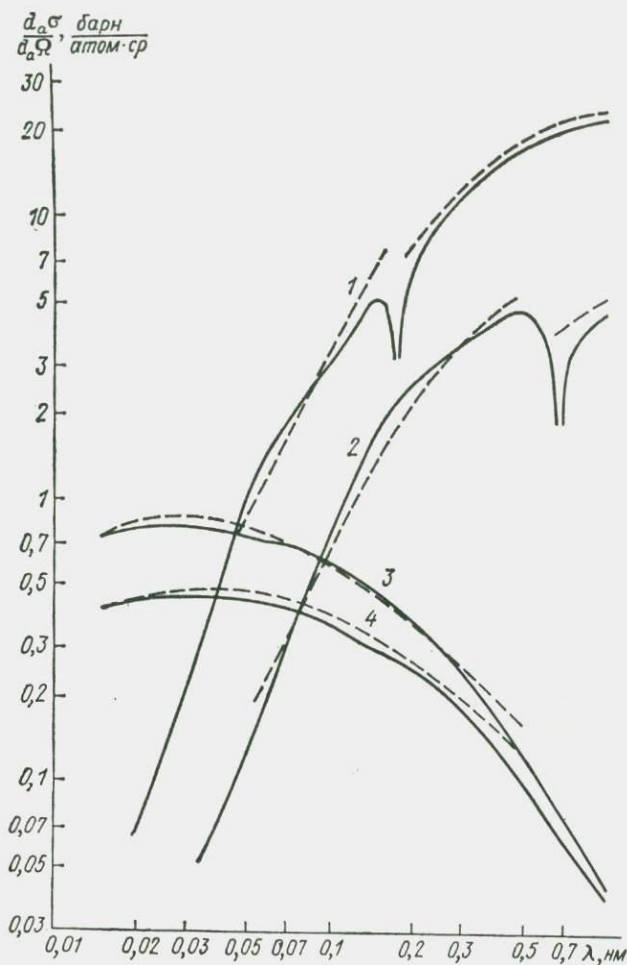


Рис. 2.27. Зависимость $d_a \sigma / d\Omega$ от длины волны λ при $\theta = 90^\circ$.

Обозначения см. на рис. 2.26.

рассеяние прекратится на электронах L -, M - и т.д. уровней. Вследствие упомянутой выше причины внутренние оболочки выбывают из некогерентного рассеяния постепенно и $d_a \sigma^{\text{НК}} / d\Omega$ с ростом λ падает плавно (см. рис. 2.27).

Зависимость $d_a \sigma / d\Omega$ от атомного номера Z рассеивающего атома (рис. 2.28) представляет наибольший интерес по двум причинам: во-первых, это наиболее сложная и важная в практике функция, во-вторых, здесь наиболее ярко проявляются все закономерности рассеяния.

Общая закономерность — рост дифференциальных сечений — объясняется увеличением числа электронов в атоме. Однако простой пропор-

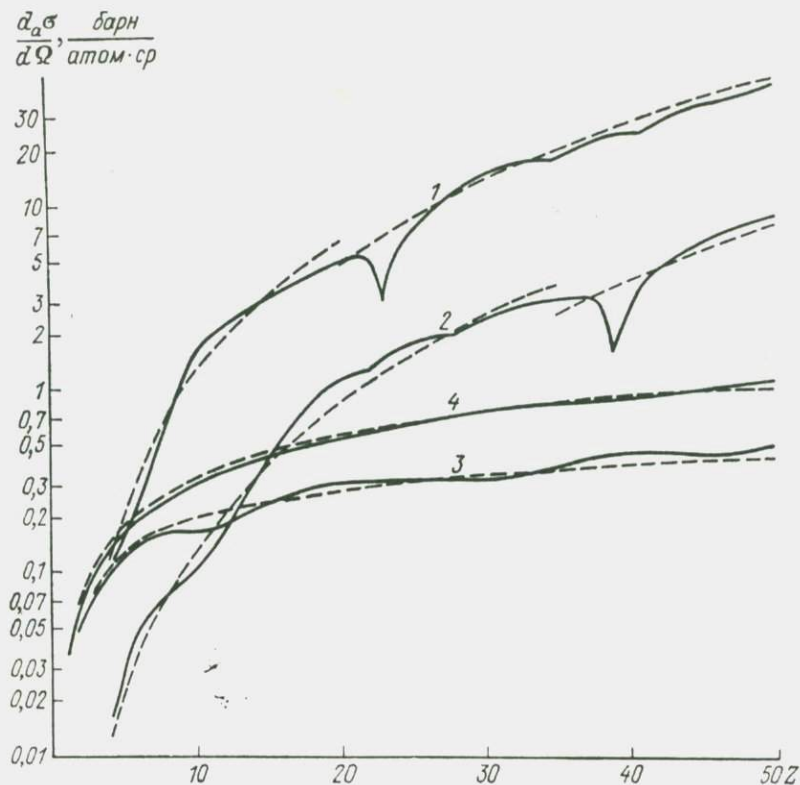


Рис. 2.28. Зависимость $d_a\sigma/d\Omega$ от Z при $\theta = 90^\circ$, $\lambda = 0,229$ нм (1, 3) и $\lambda = 0,071$ нм (2, 4).

1, 2 — $d_a\sigma^K/d\Omega$; 3, 4 — $d_a\sigma^{HK}/d\Omega$.

Штриховая линия — расчет по формулам (2.82), (2.83) и (2.85).

циональности этих сечений значению Z не наблюдается. Сечение когерентного рассеяния растет быстрее, в среднем пропорционально $Z^{2,5 \div 3}$. Это обусловлено тем, что одновременно с увеличением числа электронов в атоме происходит уменьшение размеров его электронных оболочек, что приводит к усилению интерференционных явлений, формирующих когерентную линию (если бы плотность электронного облака менялась пропорционально Z , то $d_a\sigma^K/d\Omega \sim Z^2$, т.е. квадрату амплитуды). Изгибы на отдельных участках кривых 1 и 2 рис. 2.28 связаны с относительными изменениями λ и размеров атомов, а резонансные спады — с аномальным рассеянием вблизи K -краев поглощения.

Сечение некогерентного рассеяния с ростом атомного номера увеличивается не пропорционально Z , а медленнее, что объясняется выбыванием из процесса некогерентного рассеяния сильно связанных электронов внутренних оболочек, поэтому скорость изменения $d_a\sigma^{HK}/d\Omega$ зави-

сит от соотношения энергии, передаваемой рассеиваемым квантом электрону отдачи, и энергии связи соответствующей электронной оболочки, вследствие чего на кривых $d_a\sigma^{\text{HK}}/d\Omega$ (см. рис. 2.28) наблюдаются изгибы, особенно заметные при больших λ (кривая 3). Последнее обусловлено тем, что при малой энергии рассеиваемого фотона из процесса некогерентного рассеяния исключаются электроны не только ближайших к ядру, но и более удаленных оболочек, влияние которых становится значительно больше.

Как видно, в рассматриваемой энергетической области дифференциальные сечения рассеяния являются очень сложными функциями θ , λ и Z , вследствие чего в теории форм-факторных расчетов нет простого их выражения и для каждого атома расчет производится отдельно в зависимости от аргумента $(1/\lambda) \sin(\theta/2)$, а результаты расчета табулируются [2, 8]. Для изучения основных закономерностей рассеяния излучения пробами удобнее пользоваться приближенными, но простыми формулами (2.82)–(2.85), отражающими, как видно из рис. 2.26–2.28 (штриховые кривые), с достаточной для практических целей точностью зависимость $d_a\sigma/d\Omega$ от θ , λ и Z в довольно широком диапазоне изменения этих аргументов ($g = 0,1 \div 5$ и $v \geq 0,1$).

Атомные дифференциальные сечения рассеяния определяют, как следует из сказанного выше, интенсивность рассеяния под определенным углом θ . Интегрирование $d_a\sigma/d\Omega$ по всему телесному углу дает интегральное сечение (атомный интегральный коэффициент) рассеяния

$$\sigma_a = \int_{4\pi} \frac{d_a\sigma}{d\Omega} d\Omega, \quad (2.87)$$

которое характеризует вероятность рассеяния излучения на атоме (под всеми возможными углами $\theta = 0 \div 180^\circ$). При расчете полного коэффициента ослабления в формуле (2.1) учитывается именно интегральное сечение рассеяния.

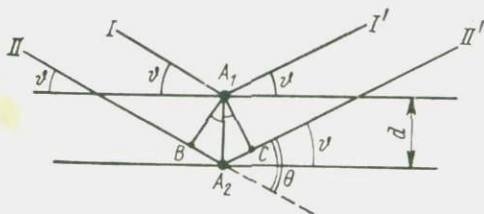
2.4.3. Основные закономерности рассеяния реальными пробами

В реальных условиях рассеяние рентгеновского излучения происходит на определенной совокупности атомов, которая может различаться как по химическому составу, так и по взаимному расположению атомов.

При некогерентном рассеянии взаимное расположение атомов не играет роли, так как рассеянное излучение по фазам не связано. Поэтому интенсивность некогерентного рассеяния от элементарного объема пропорциональна $d_a\sigma^{\text{HK}}/d\Omega$ и числу атомов в этом объеме, при любом их расположении. Такое рассеяние называется диффузным, оно определяется только химическим составом.

Когерентное рассеяние также может быть полностью диффузным, но только в одном случае: в одноатомных газах (благородные газы, пары металлов), когда расстояния между атомами значительно больше их размеров, а сами атомы беспорядочно движутся. В этих условиях и

Рис. 2.29. К выводу закона Брэгга–Вульфа.



когерентно рассеянные на разных атомах лучи по фазам не связаны и происходит простое суммирование интенсивностей.

Совершенно иной характер — дифракционный — имеет когерентное рассеяние на идеальных кристаллах (в которых отсутствуют тепловые колебания атомов и дефекты кристаллической решетки). Рассмотрим два атома A_1 и A_2 на соседних плоскостях кристалла (рис. 2.29), на которые под углом ϑ падает излучение (лучи I и II), имеющие на волновой поверхности BA_1 одинаковые фазы. Когерентно рассеянное излучение (лучи I' и II') по законам геометрической оптики направлено под тем же углом ϑ к атомным плоскостям, поэтому разность хода лучей I' и II' на поверхности A_1C составит величину $BA_2 + A_2C = 2d \sin \vartheta$, где d — межплоскостное расстояние. Если в эту величину укладывается целое число длин волн $n\lambda$, где $n = 1, 2, 3, \dots$ — целое число, фазы излучения, рассеянного на атомах A_1 и A_2 , совпадут и произойдет сложение амплитуд. Поскольку в рассеянии будут участвовать не два, а множество атомов, возникает интенсивный дифракционный максимум, образование которого происходит в соответствии с законом Брэгга–Вульфа [см. формулу (1.7)].

В идеальном кристалле возможно только дифракционное когерентное рассеяние при углах, соответствующих условию (1.7), причем дифракционные максимумы имеют очень малую ширину ($\sim 10^{-5}$ рад), а коэффициент отражения Γ близок к 1 (см. раздел 1.2.1). Под другими углами идеальный кристалл рассеивает только некогерентно.

В реальных кристаллах в отличие от идеального происходят тепловые колебательные движения атомов около основного положения, что равносильно увеличению размера атомов и приводит, естественно, к уменьшению интенсивности дифракционных максимумов, а также к появлению диффузной составляющей когерентного рассеяния, поскольку тепловые колебания хаотичны, вследствие этого появляется вероятность сложения интенсивностей (как в одноатомном газе), а не только амплитуд (как в идеальном кристалле). Кроме того, из-за мозаичности (см. раздел 1.2.1) происходит расширение дифракционного максимума и уменьшение коэффициента отражения Γ в его центре. Интегральная интенсивность отражения (площадь дифракционной кривой) у мозаичного кристалла выше, чем у идеального, так как она пропорциональна произведению мозаичности на коэффициент отражения [28].

При измельчении монокристалла в порошок образуется поликристалл, в котором отдельные зерна — кристаллиты — ориентированы беспорядочно.

рядочно. При облучении поликристалла коллимированным монохроматическим пучком всегда найдутся кристаллиты, ориентированные под углом Брэгга ϑ для данной плоскости, поэтому в рассеянном излучении под углом $\theta = 2\vartheta$ появятся соответствующий дифракционный максимум I порядка отражения, а также дифракционные максимумы от других плоскостей (их в кристалле всегда несколько) и максимумы II и более высоких порядков отражения. Все эти дифракционные пики проявляются на плавном фоне диффузного когерентно рассеянного излучения, а соотношение фона и максимумов зависит от размера зерен: чем мельче истерт порошок, тем больше разупорядочена система и выше интенсивность диффузного фона.

Именно поликристаллические пробы – порошки минералов и горных пород, металлы, сплавы и другие продукты горно-металлургического производства – являются чаще всего объектами РСФА. Поэтому рассмотрим характер рассеяния на поликристаллах подробнее.

На рис. 2.30 представлены дифрактограммы чистых металлов (пробных поликристаллов) – зависимости потока рассеянного излучения n_S от угла рассеяния θ при монохроматическом первичном излучении ($CuK\alpha$), но результаты измерений n_S построены в зависимости от универсального аргумента $\xi = (1/\lambda) \sin(\theta/2)$ [3]. По графикам $n_S(\xi)$ можно определить соотношение дифракционного (отдельные пики) и диффузного (плавный фон) компонентов когерентного рассеяния (при используемой $\lambda = 0,154$ нм некогерентное рассеяние пренебрежимо мало). Условия рентгеноспектральных измерений отличаются от условий снятия дифрактограмм на рис. 2.30 (узкие пучки) значительно большей расходимостью потоков, прежде всего падающего на пробу первичного излучения. Поэтому регистрируемая в спектрометре величина n_S соответствует площади, ограниченной кривой $n_S(\xi)$ в определенном интервале значений ξ . На рис. 2.30 по оси абсцисс указаны интервалы изменений ξ при $\theta = 90 \pm 10^\circ$ для $K\alpha$ -линий некоторых анодов (Cr, Cu, Ge).

Очевидно, что доля дифракционного компонента, который зависит от кристаллической структуры пробы, при фиксированных условиях рентгеноспектральных измерений n_S^K (скорости счета когерентно рассеянного излучения) будет определяться долей дифракционных максимумов в площади кривой $n_S(\xi)$ в соответствующем интервале ξ . Как следует из рис. 2.30, эта доля не превышает 1/3 как по всей площади кривых, так и по фиксированным интервалам ξ . Главный же вклад в значение n_S^K дает диффузный фон, интенсивность которого зависит от химического состава, причем этот вклад возрастает с увеличением ξ , т.е. с уменьшением λ . В этих условиях влияние кристаллической структуры на n_S^K не должно превышать нескольких десятков процентов, что и наблюдается на практике (см. ниже). С увеличением угловой расходимости потоков первичного и регистрируемого излучения влияние кристаллического строения порошка будет уменьшаться. Если регистрировать рассеяние в телесном угле 4π , значение n_S^K будет зависеть только от химического состава пробы.

Дифракционное когерентное рассеяние происходит также в аморфных

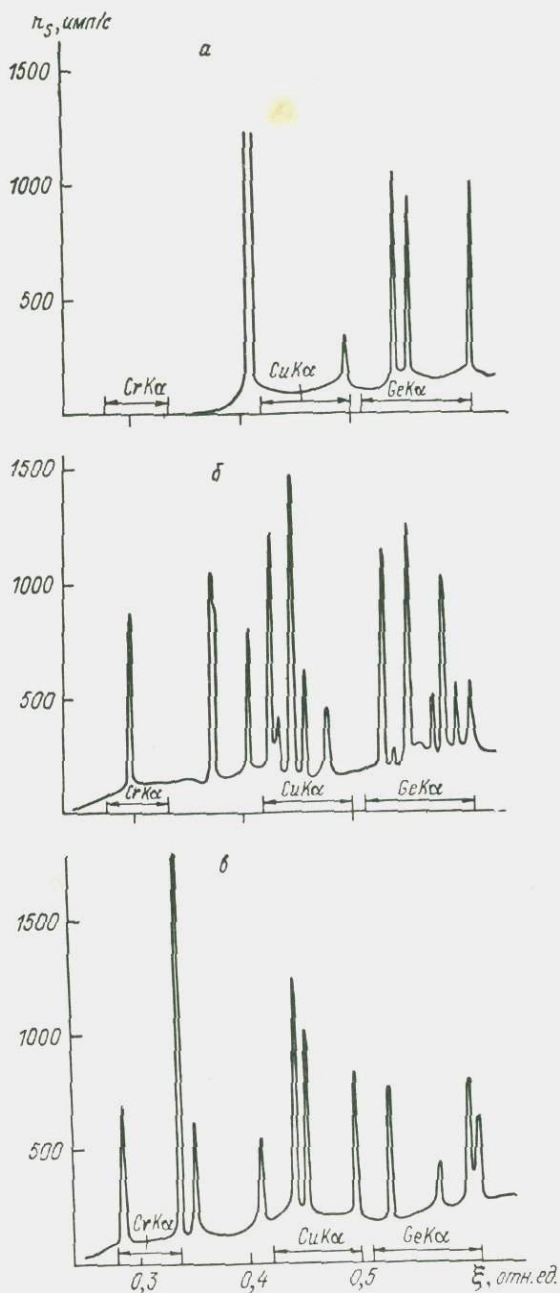


Рис. 2.30. Дифрактограммы чистых металлов.

a – алюминий; *b* – цинк; *v* – свинец.

Излучение $\text{CuK}\alpha$, монохроматор – графит, дифрактометр КГ-3/10.

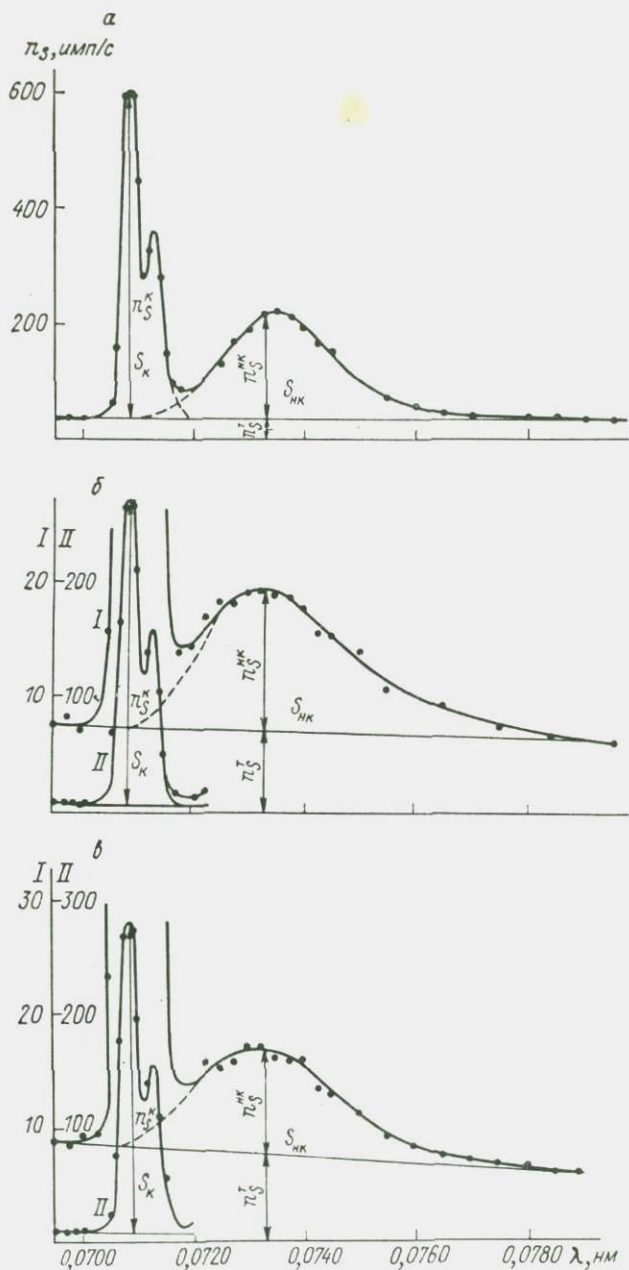


Рис. 2.31. Спектры рассеянных MoK α -линий на чистых металлах.
a – алюминий, *b* – медь, *v* – цинк.
 Спектрометр ФРС-2.

твердых телах и в жидкостях, так как при переходе кристалла в жидкое или аморфное состояние полного распада кристаллической решетки не происходит [13]. Интерференционные явления в этом случае приводят к появлению широких и не очень интенсивных максимумов в области малых значений ξ . Очевидно, что значение n_S^K , регистрируемое от жидкостей и аморфных веществ, будет в еще большей степени, чем при изучении поликристаллов, определяться химическим составом.

Таким образом, можно считать, что поток (интенсивность) рассеянного пробой излучения в реальных условиях рентгеноспектрального анализа определяется химическим составом пробы, так как даже при измерениях когерентной линии преобладает диффузное рассеяние, а при некогерентном рассеянии интерференционные явления не происходят. Кристаллическое строение пробы может оказать лишь некоторое влияние на n_S^K , усложняя ее зависимость от химического состава.

Рассмотрим теперь аппаратные спектры рассеянного излучения (рис. 2.31), в строении которых проявляются многие рассмотренные выше закономерности этого сложного процесса. Как видно, в спектрах выделяются более четкая когерентная линия n_S^K (дублет $MoK\alpha_{1,2}$), ширина которой определяется ее естественной шириной и разрешением прибора, и значительно более широкий некогерентный максимум n_S^{HK} , уширение которого по сравнению с первичным излучением обусловлено связанностью электронов и в меньшей степени угловой расходимостью первичного пучка (в данном случае угол рассеяния изменяется в пределах $\theta = 90 \pm \pm 10^\circ$). Следует отметить небольшое увеличение ширины некогерентной линии и смещение ее максимума в коротковолновую сторону при увеличении Z рассеивателя, что также является следствием увеличения энергии связи электронов (поправка Блоха [6]).

На рис. 2.31 видно также, что обе линии рассеяния n_S^K и n_S^{HK} характеристического $MoK\alpha$ -излучения проявляются на фоне рассеянного тормозного излучения n_S^T , который относительно мал на легкой пробе (*a*) и становится весьма заметным при увеличении Z рассеивателя (*b* и *в*).

После качественной характеристики рассеяния перейдем к его количественной оценке.

2.4.4. Расчет потока рассеянного пробой излучения

Для вывода формулы обратимся к рис. 2.3. Очевидно, что в результате рассеяния первичных фотонов от пробы к детектору излучается кроме флуоресцентного также и рассеянное излучение.

По аналогии с формулой (2.13) можно определить число первичных фотонов, рассеянных в единицу времени в заштрихованной части слоя dx :

$$dn_1^\sigma = \sigma_1 n_1^x S_x dx, \quad (2.88)$$

где σ_1 — линейный интегральный коэффициент рассеяния первичного излучения в пробе.

Эти однократно рассеянные фотоны распространяются в телесный

угол 4π , и только их часть направлена под углом ψ к поверхности пробы (под углом θ к направлению первичного пучка) в телесный угол Ω , под которым из пробы виден кристалл-анализатор или детектор. Если рассеяние происходит диффузно, т.е. не зависит от взаимного расположения атомов, число фотонов, рассеянных слоем dx в направлении детектора, с учетом ослабления рассеянного излучения при выходе из пробы будет равно

$$dn_S = \Omega \frac{d_m \sigma_1}{d\Omega} n_1^x S_x e^{-\mu_{mS} \rho x / \sin \psi} \rho dx, \quad (2.89)$$

где $d_m \sigma_1 / d\Omega$ – массовый дифференциальный коэффициент рассеяния первичного излучения λ_1 пробой для угла рассеяния θ ; μ_{mS} – массовый коэффициент ослабления пробой рассеянного излучения с длиной волны λ_S .

Интегрируя последнее выражение по x , можно получить поток n_S рассеянного излучения к детектору от всей пробы. В зависимости от соотношения высоты треугольного сечения пробы D (см. рис. 2.4) и толщины рассеивающего слоя d_S могут быть получены различные формулы n_S , аналогичные формулам потока флуоресцентного излучения (2.19)–(2.21).

Для самого распространенного на практике случая насыщенного рассеивающего слоя ($d_S \ll D$) формула потока рассеянного монохроматического излучения запишется аналогично формуле (2.28):

$$n_S = k_S n_1 \frac{d_m \sigma_1 / d\Omega}{\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mS} / \sin \psi} = k_S n_1 \frac{d_m \sigma_1 / d\Omega}{\alpha_S}, \quad (2.90)$$

где $k_S = \Omega S_0$; $\alpha_S = \mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mS} / \sin \psi$.

Могут быть выведены формулы для легких проб, рассеивающий объем которых имеет сечение в виде треугольника и трапеции (см. рис. 2.4), или для тонких ($m \ll d_S$) и промежуточных проб.

Массовый дифференциальный (а не интегральный, как иногда принято считать) коэффициент рассеяния $d_m \sigma / d\Omega$ характеризует вероятность диффузного рассеяния под углом θ . Для чистых элементов его значение может быть рассчитано по соответствующим значениям атомных коэффициентов [2, 8], как и любой массовый коэффициент [см. формулы (2.1)]:

$$d_m \sigma / d\Omega = (N_0 / A) (d_a \sigma / d\Omega). \quad (2.91)$$

Для пробы сложного состава определяется средневзвешенный коэффициент аналогично формулам (2.2):

$$d_m \sigma / d\Omega = \sum_k C_k (d_m \sigma / d\Omega)^k. \quad (2.92)$$

При расчетах потока когерентно (n_S^K) и некогерентно (n_S^{HK}) рассеянного излучения берутся соответствующие коэффициенты [2, 8], а при

расчетах рассеянного тормозного спектра (n_S^T) рентгеновской трубки необходимо использовать сумму коэффициентов когерентного и некогерентного рассеяния. Разумеется, при вычислениях $n_S^K \mu_{m1} = \mu_{mS}$. Это можно принять и при расчетах n_S^T , хотя в этом случае регистрируется суммарное рассеяние.

Насколько формулы для диффузного однократно рассеянного излучения соответствуют экспериментальным значениям n_S ? Обратимся еще раз к рис. 2.31. Поскольку ширина когерентной и некогерентной линий неодинакова, а наблюдаемая ширина некогерентного пика заметно больше ширины аппаратного искажения монохроматической линии и зависит от Z рассеивателя, очевидно, при сравнении с теорией за экспериментальные значения нужно брать площади пиков S_K, S_{HK} , так как при установке спектрометра на максимумы пиков регистрируется лишь часть излучения. Но сравнение по скорости счета в пиках представляет больший практический интерес, ибо соответствует условиям реальных измерений (точки спектра, в которых производятся измерения, указаны на рис. 2.31).

Специальное исследование [3] показало, что лучше, как и следует ожидать, с теорией совпадают оценки по площади пиков. Однако и скорости счета n_S^T и n_S^{HK} , измеренные при фиксированной настройке спектрометра, с достаточной точностью совпадают с расчетами по формулам однократно диффузного рассеяния. На измеряемые значения n_S^K влияет также кристаллическая структура пробы, которая в коротковолновой области изменяет относительное значение n_S^K на несколько десятков процентов по сравнению с расчетами, учитывающими только химический состав, а в длинноволновой области ($\lambda > 0,2$ нм) может оказать решающее воздействие. Значение n_S^T от кристаллической структуры не зависит, так как первичный тормозной спектр полихроматичен и дифракционные максимумы, вызванные его разными участками, сливаются.

Рассмотренные выше два вида рассеяния (когерентное и некогерентное) имеют чрезвычайно важное значение в рентгеноспектральном анализе. Во-первых, брэгговское (дифракционное) когерентное рассеяние на кристаллах используется для разложения спектра пробы по длинам волн в кристалл-дифракционных спектрометрах. Во-вторых, рассеяние (оба вида) создает фон для характеристических линий пробы, с чем связана одна из сложных проблем РСФА — проблема фона. Третья разновидность рассеяния, рассматриваемая ниже, проявляется только в определенных условиях.

2.4.5. Резонансное комбинационное рассеяние

Этот вид рассеяния связан с аномальным когерентным рассеянием вблизи краев поглощения. По мере приближения энергии первичного кванта E_1 к энергии края поглощения ($E_1 \rightarrow E_q$) это приводит, во-первых, к резкому уменьшению интенсивности когерентного рассеяния (см. раздел 2.4.2), а во-вторых, к появлению вторичных фотонов с энергией, меньшей E_1 на значение энергии связи электронов уровней, лежащих

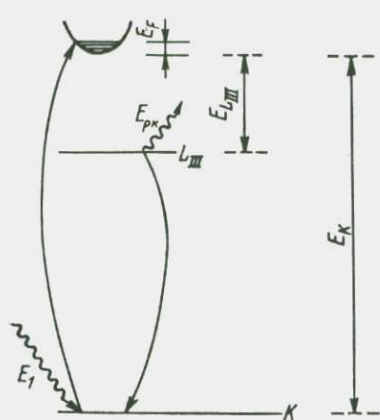


Рис. 2.32. Схема образования линии РКР.

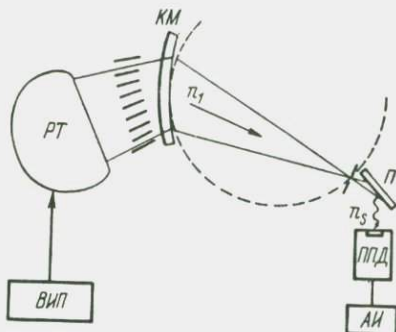


Рис. 2.33. Схема установки для наблюдения РКР.

КМ — кристалл-монокроматор; ПД — полупроводниковый детектор.

выше резонансного. Такие линии были впервые обнаружены в 1974 г. К. Спарксом [51], и в настоящее время это явление, названное резонансным комбинационным (рамановским) рассеянием (РКР), привлекает внимание исследователей.

В соответствии с квантовомеханической теорией [44, 45] в процессе РКР один электрон K -оболочки переводится в зону проводимости (рис. 2.32), даже если $E_1 < E_K + E_F$ (здесь E_F — уровень Ферми, энергетический уровень, до которого заполнена зона проводимости, изображенная на рис. 2.32 в виде параболы). Такой переход оказывается возможным благодаря сложению амплитуд вынужденных и собственных колебаний K -электронов [44, 45]. Затем образовавшаяся K -дырка заполняется L -электроном — с наибольшей вероятностью одним из четырех L_{III} -электронов, а после этих переходов атом излучает квант РКР с энергией

$$E_{ркк} = E_1 - (E_{L_{III}} + E_F), \quad (2.93)$$

т.е. $E_{ркк}$ зависит от начальной энергии кванта. Если вакансия на K -уровне заполнится электронами с L_{II} - и M -подуровней, появятся соответствующие линии РКР. В том случае, когда энергия первичного кванта превышает энергию K -края поглощения ($E_1 > E_K + E_F$), происходят те же переходы, но энергия излучаемого кванта будет всегда равна $E_2 = E_K - E_{L_{III}}$, т.е. совпадает с энергией Ka_1 -линии. Таким образом, линии РКР можно наблюдать только при энергиях E_1 , меньших, чем энергия K -уровня.

Поскольку $E_{ркк}$ при фиксированном значении E_1 прямо зависит от $E_{L_{III}}$ или энергии других подуровней, что видно из (2.93), по линиям РКР можно определять энергию связи электронов этих подуровней и ее зависимость от характера химических связей. Причем эти линии будут более чувствительны к влиянию химических связей, чем характеристиче-

ские линии, энергия которых равна разнице энергий двух уровней; кроме того, ширина РКР-линий примерно на 30 % меньше ширины соответствующих флуоресцентных линий [44, 45], если E_1 меньше E_K всего на 1–2 эВ.

Для наблюдения отдельных линий РКР нужен интенсивный источник монохроматического излучения и спектрометр очень высокого разрешения [44, 45]. Суммарный пик РКР, обусловленный всем L -уровнем, удастся наблюдать, используя характеристическое излучение рентгеновской трубки, монохроматизированное с помощью кристалла, и полупроводниковый спектрометр. Именно с помощью такой установки было обнаружено явление РКР [51]. Подобная установка была построена нами совместно с Г.А. Пшеничным, А.Н. Кадочниковым, В.А. Мейером и А.Н. Жуковским [36]. Ее основой послужил спектрометр ФРС-2. Излучение рентгеновской трубки БХВ-6 с молибденовым анодом направлялось прямо на кристалл-анализатор кварца ($10\bar{1}1$) в схеме Кошуа (рис. 2.33), что позволяло выделить любую из линий K -серии молибдена и направить ее на рассеивающий образец, который помещался за узкой щелью (0,1 мм) на фокальном круге. Для регистрации вторичного излучения применялся Si(Li)-детектор и 4096-канальный анализатор NS-720 фирмы "Принстон Гамма-Тек". (США), разрешение спектрометра составляло 150 эВ по линии 5,9 кэВ. Некоторые из полученных спектров приведены на рис. 2.34.

Во вторичном излучении всех образцов, облучаемых только одной $Mo K\alpha_1$ -линией ($E_1 = 17,48$ кэВ), четко выделяются пики когерентного n_K и некогерентного $n_{нк}$ рассеяния. Относительное значение n_K возрастает с ростом Z рассеивающего элемента, исключение составляет только образец циркония, так как первичное $Mo K\alpha_1$ -излучение располагается вблизи его K -края (17,999 кэВ), что вызывает резонансное уменьшение $d\sigma^K/d\Omega$. Это уменьшение вызывает появление в спектре циркония четкого пика РКР ($n_{рк}$), отстоящего от n_K на расстояние E_L циркония. Менее интенсивный пик $n_{рк}$ виден в спектре ниобия, K -край которого расположен дальше от E_1 , и совсем слабый – в спектре молибдена. В остальных спектрах линии РКР не проявлены, так как значение E_K этих элементов весьма далеко от E_1 . В некоторых из приведенных спектров наблюдаются также характеристические линии ($Zr K\alpha$, $Nb K\beta_1$, $Mo K\beta_1$), которые связаны с неполной монохроматизацией первичного излучения из-за диффузного рассеяния тормозного спектра рентгеновской трубки на кристалле кварца.

Как видно, при приближении E_1 и E_K в спектрах четко проявляются резонансные эффекты. Поскольку при этом n_K уменьшается, а $n_{рк}$ увеличивается, наиболее сильно будет меняться отношение $n_{рк}/n_K$. Так, при рассеянии $Mo K\alpha_1$ -линии для циркония это отношение равно 0,17, для ниобия – 0,016, а для молибдена всего 0,003. Если же в качестве первичного излучения использовать $Mo K\beta_1$ -линию, условие резонанса будет выполняться для молибдена, причем более точно, чем в предыдущем случае для циркония. Тогда на образце чистого молибдена при тех же условиях измерений (угол рассеяния $\theta = 135^\circ$) $n_{рк}/n_K$ возрастает до 0,38 [36].

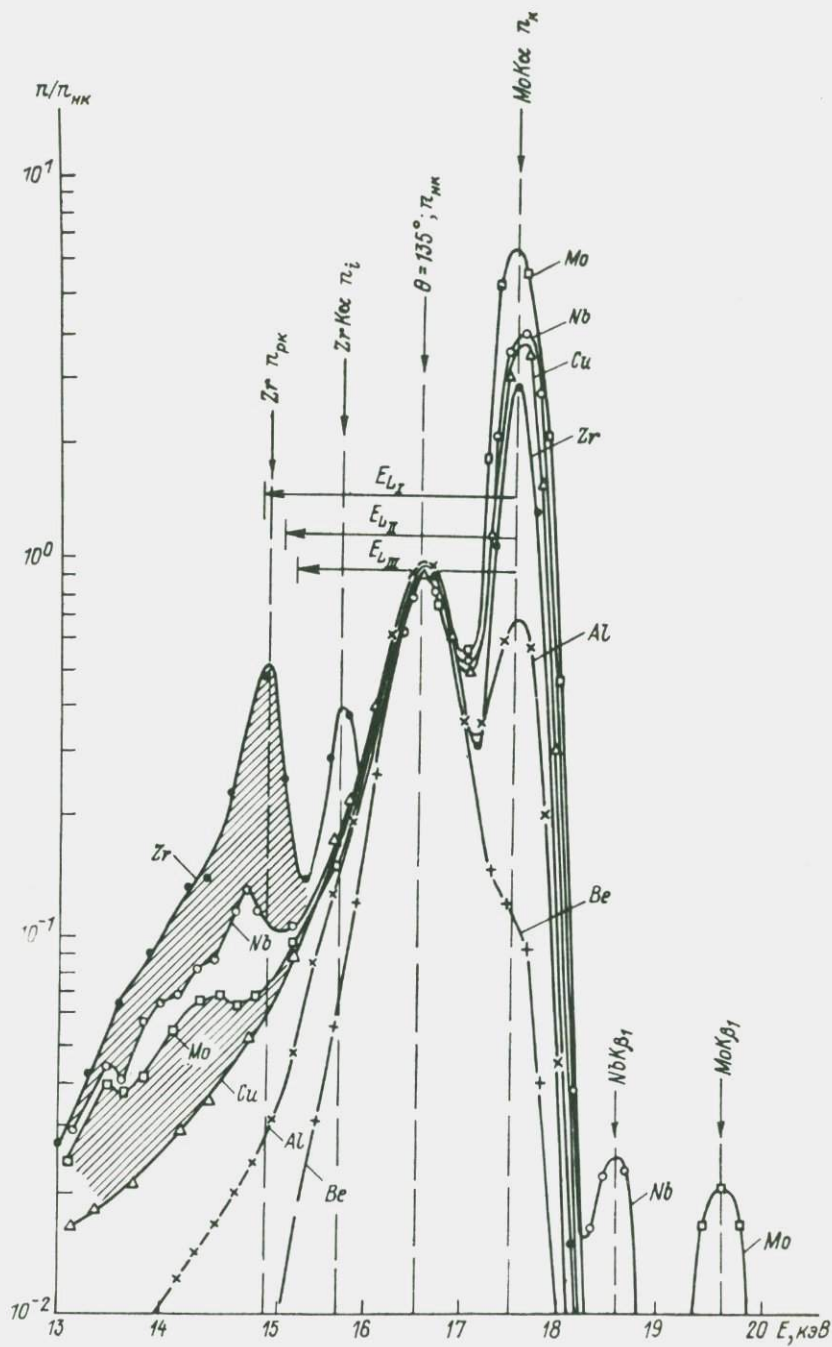


Рис. 2.34. Спектры рассеянного излучения вблизи K -краев поглощения.

Очевидно, это отношение можно использовать для количественного определения содержаний элементов.

Влияние резонансных явлений на вероятность процессов рассеяния учитывается вещественной поправкой ΔF в атомный форм-фактор: эта поправка уменьшает сечение когерентного рассеяния [см. формулу (2.81)], приближенно она определяет и вероятность РКР. Однако если при расчете сечения когерентного рассеяния от поправки зависит амплитуда $(F - \Delta F)$ излучения, рассеянного всем атомом, то при расчете сечения РКР, которое является некогерентным процессом, значение ΔF определяет интенсивность [51, 36]. Поэтому дифференциальный атомный коэффициент РКР прямо пропорционален ΔF :

$$d_a \sigma^{\text{PK}}/d\Omega = r_0^2 \Delta F, \quad (2.94)$$

где r_0 — классический радиус электрона [см. формулу (2.72)].

Значение ΔF может быть рассчитано по полуэмпирической формуле [36, 16], полученной в соответствии с классической теорией дисперсии:

$$\Delta F = \sum_q z_q (\Delta f'_q/z_q)^2 = \sum (\Delta f'_q)^2/z_q, \quad (2.95)$$

где z_q — число электронов на q -уровне; $\Delta f'_q$ — вещественная поправка для q -уровня, вычисляемая по формуле

$$\Delta f'_q \approx S_q \frac{\ln [(1 - \Omega_q^2)^2 + \Omega_q^2 B_q^2]}{2\Omega_q^2}, \quad (2.96)$$

где $S_q = 0,2625 z_q [2/(1 - \Delta_q)^2 - (1 - \Delta_q)^{-3}/3]$ — интегральная сила осциллятора; $(1 - \Delta_q) = 74 E_q n_q^2 / (Z_{\text{эф}} - \sigma_q)^2$ — поправка на влияние внешних электронов; E_q — энергия связи электронов q -уровня, кэВ; n_q — главное квантовое число q -уровня; $Z_{\text{эф}}$ — эффективный атомный номер, т.е. Z такого элемента, E_K которого относится к E_q как n_q^2 ; σ_q — постоянная полного экранирования q -уровня; $\Omega_q = E_1/E_q$; постоянная затухания $B_q = 0,95 \cdot 10^{-5} E_q + \exp(-Z/\Sigma S_q)$ [16].

Дифференциальное сечение $d_a \sigma^{\text{PK}}/d\Omega$, которое определяет интенсивность резонансно рассеянного атомом излучения при определенном угле рассеяния θ , как видно из формулы (2.94), не зависит от θ , и это подтверждается экспериментально [51, 36]. Вследствие изотропности РКР его интегральное сечение, определяющее вероятность этого вида рассеяния на атоме, получается умножением $d_a \sigma^{\text{PK}}/d\Omega$ на полный телесный угол 4π :

$$\sigma_a^{\text{PK}} = 4\pi r_0^2 \Delta F. \quad (2.97)$$

Это выражение позволяет оценить роль РКР во взаимодействии рентгеновского излучения с веществом. На рис. 2.35 приведены графики σ_a^{PK} , σ_a^{HK} , σ_a^{K} и τ_a для атома олова [36]. Как видно, при $E > 6$ кэВ процесс РКР не имеет существенного значения, за исключением резкого

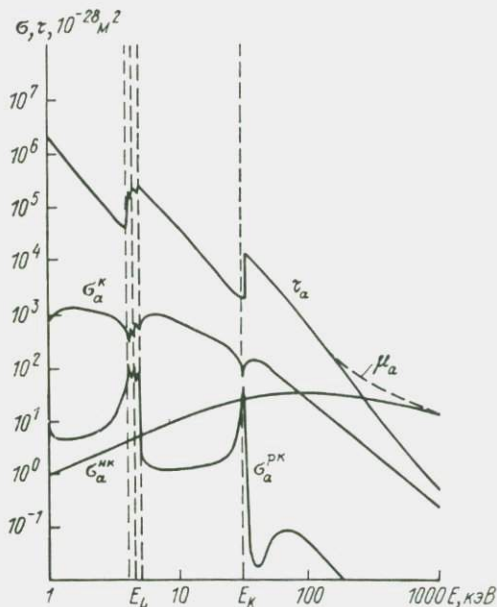


Рис. 2.35. Зависимость сечений фотопоглощения τ_a , когерентного σ_a^{κ} , некогерентного $\sigma_a^{\text{нк}}$ и резонансного комбинационного рассеяния $\sigma_a^{\text{рк}}$ для атома олова от энергии.

резонанса вблизи K -края поглощения олова ($E_K = 29,20$ кэВ), где $\sigma_a^{\text{рк}}$ превышает $\sigma_a^{\text{нк}}$, но остается меньше σ_a^{κ} , хотя эта величина вблизи K -края резонансно уменьшается. Около L -края поглощения олова и далее в низкоэнергетическую область вероятность РКР превышает вероятность некогерентного рассеяния.

Таким образом, явление РКР вблизи краев поглощения дает существенный вклад в общий процесс взаимодействия излучения с веществом; оно может быть использовано в рентгеновской спектроскопии и рентгено-спектральном анализе, а поэтому требует дальнейшего теоретического и прикладного исследования.

МЕТОДИКА РСФА

Методикой анализа называется совокупность последовательных операций целесообразного решения основной задачи – определения содержания одного или нескольких элементов в пробе. В конкретных условиях операции и их последовательность зависят от круга определяемых элементов и их концентраций, физического состояния и сложности состава анализируемого материала, возможностей имеющейся в лаборатории аппаратуры и вычислительных средств, способа анализа и других условий. Тогда методикой называется выбранная совокупность операций, которая характеризуется специфичной рабочей программой, учитывающей возможности аппаратуры и сложность поставленной аналитической задачи [21].

РСФА при любой методике проводится в три этапа:

- подготовка проб и образцов сравнения к анализу;
- измерение скоростей счета (интенсивностей, потоков) вторичного спектра анализируемых проб и образцов сравнения;
- расчет содержаний определяемых элементов по измеренным скоростям счета.

3.1. ПОДГОТОВКА ПРОБ И ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ К АНАЛИЗУ

Пробы горных пород, руд и минералов, отобранные при геологических и геохимических исследованиях, после обработки поступают в рентгеноспектральную лабораторию обычно в виде порошка, состоящего из частиц одного или нескольких минералов. Для того чтобы эта навеска отражала состав всей исходной пробы, правильно должна быть составлена схема ее обработки (этапы измельчения и квартования), а для этого нужно представлять, в каком объеме возбуждается рентгеновская флуоресценция.

Информативным является насыщенный слой, его поверхностная плотность ρd_{∞} может быть оценена по формуле (2.29), из которой видно, что ρd_{∞} зависит от поглощающих характеристик пробы по отношению к первичному и флуоресцентному излучению. Расчет для кварцевых проб показывает, что при определении меди по $\text{CuK}\alpha$ -излучению $\rho d_{\infty} = 4,61 / (2 \cdot 35) = 0,066 \text{ г/см}^2$ (для грубой оценки положено $\varphi = \psi = 90^\circ$

и $\mu_{m1} = \mu_{mi} \approx 35 \text{ см}^2/\text{г}$). Тогда при облучаемой площади пробы $S_0 = 4 \text{ см}^2$ информативная навеска составит 0,264 г. Эта цифра дает представление о порядке ее значения, она увеличивается при использовании более жестких аналитических линий и уменьшении среднего Z наполнителя пробы, и наоборот, в длинноволновой части спектра информативная навеска составляет несколько миллиграммов.

Обычно в лабораторию для РСФА принимается представительная порошковая проба массой 1–10 г, а из нее затем готовится излучатель, который для исключения влияния микроабсорбционных неоднородностей гомогенизируется одним из двух способов.

При использовании коротковолновых аналитических линий ($\lambda_i < 0,1 \text{ нм}$) гомогенизация обычно достигается при истирании в механических ступках до крупности 250 меш ($d_3 < 0,074 \text{ мм}$), особенно когда определяются микроэлементы, которые достаточно равномерно распределяются в кристаллической решетке всех минералов. Осложнения возникают, если определяемый элемент сконцентрирован в зернах одного минерала, отличающегося по составу от других минералов. В этом случае проба будет гомогенной, если размер всех зерен d удовлетворяет критерию "тонкого" порошка [20] – слой в одно зерно поглощает не более 0,01 интенсивности аналитической i -линии:

$$1 - e^{-\mu_{mi}^f \rho_f d} \approx \mu_{mi}^f \rho_f d \leq 0,01,$$

где ρ_f – плотность минерала, содержащего определяемый элемент; μ_{mi}^f – массовый коэффициент ослабления i -линии в этом минерале. Отсюда получаем критерий гомогенизации при растирании [27]:

$$d \leq 0,01 / (\mu_{mi}^f \rho_f). \quad (3.1)$$

Например, при определении молибдена по $K\alpha$ -излучению, если рудным минералом является молибденит ($\rho_f = 4,75 \text{ г/см}^3$, $\mu_{mi}^f = 17,5 \text{ см}^2/\text{г}$), размер зерен пробы не должен превышать $d = 0,00012 \text{ см} = 1,2 \text{ мкм}$. Для такого измельчения в пробу добавляются жидкости, интенсифицирующие измельчение (вода, спирт, жидкое стекло – 0,1%, хлорид аммония – 1%), а время истирания увеличивается до 10–20 мин, что позволяет получить размер частиц не более 1,5–2 мкм [21]. Истирание может быть не столь тщательным, если в качестве образцов сравнения используются порошковые препараты с таким же, как и у пробы, гранулометрическим и минералогическим составом. При этом влияние гетерогенности пробы на интенсивность флуоресценции не исключается, но автоматически учитывается при расчете концентрации определяемого элемента.

Растертые порошковые пробы для измерений в безвакуумном спектрометре плотно набиваются в кюветы, стандартные для каждого типа спектрометра, поверхность пробы тщательно разравнивается плоским стеклом. В вакууме может быть измерена только таблетка из порошка, спрессованная при давлении 200–7000 кгс/см² с небольшим количеством связующего материала (желатин, крахмал, целлюлоза, клей и др.) или без него, но в подложке из борной кислоты.

Универсальным способом гомогенизации порошковых проб является их переводение в твердый раствор путем сплавления с флюсом, чаще всего тетраборатом лития или натрия или их смесью. Соотношение между пробой и флюсом колеблется от 1:1 до 1:50, оно подбирается опытным путем и зависит от необходимости получить хорошее качество раствора (что достигается увеличением навески флюса) и не допустить потери интенсивности линий определяемых элементов (в особенности легких — с низким выходом флуоресценции) за счет разбавления.

Дозированная и перемешанная смесь пробы и флюса для сплавления насыпается в тигель (платиновый, золото-платиновый, графитовый и др.). Сплавление производится в муфельных и высокочастотных индукционных печах или на газовых горелках при температуре от 600 до 1300 °С, время сплавления обычно не превышает 20 мин [1, 21].

Для получения излучателя чаще всего горячий расплав выливают в металлическую (платиновую, золото-платиновую и др.) или графитовую форму, нагретую до температуры 600–700 °С. Застывший после охлаждения диск вынимается из формы и при хорошем качестве плоской поверхности сразу же может быть использован для измерений. Если качество поверхности неудовлетворительно, ее шлифуют и промывают. Иногда сплавление производится прямо на графитовой подложке стандартного размера, которая вместе с застывшим расплавом помещается в камеру образцов спектрометра. Реже застывший расплав измельчается в ступке до 200 меш, после чего из него прессуется таблетка, как из порошковой пробы.

Для измерений в тонких слоях от пробы отбирается малая навеска (10–30 мг) и на основе ацетона из нее приготавливается суспензия, из которой анализируемый материал осаждается на фильтровальную бумагу. После испарения ацетона и закрепления порошка спиртовым раствором клея бумага служит излучателем.

Для перехода от измеренных скоростей счета к содержаниям вместе с пробами должны быть измерены и образцы сравнения' (ОС), в которых содержания определяемых элементов известны. Для этой цели лучше всего использовать материалы, в которых многократными определениями в нескольких лабораториях установлены точные содержания одного или нескольких элементов, — стандартные образцы (СО), аттестованные в соответствии с ГОСТ. Есть такие СО и для анализа горных пород различного состава: СГ-1А (альбитизированный гранит), СГД-1А (габбро эссекситовое), СТ-1А (трапп), СНС-2 (нефелиновый сиенит) и др. Имеются СО, аттестованные на отдельные элементы, например на уран.

В качестве ОС могут быть использованы и отдельные пробы или группы проб, которые надежно (с доказанной правильностью и высокой воспроизводимостью) проанализированы другим методом (например, химическим).

Если в лаборатории нет ни подходящих СО, ни проанализированных другим методом проб, можно приготовить искусственные ОС. Для этого в нужных пропорциях смешивается химическое соединение определяемого элемента с известной его концентрацией и наполнитель, не содержащий

его. Искусственные ОС изготавливаются путем последовательного разбавления [21] на основе наполнителя, близкого по поглощающим свойствам к анализируемым пробам.

Излучатели из ОС готовятся точно так же, как из рядовых проб.

3.2. РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ИХ ПОГРЕШНОСТИ

3.2.1. Измерение скорости счета линий вторичного спектра

Подготовленные для анализа пробы и ОС помещаются в прободержатели загрузочного устройства, с помощью которого они последовательно устанавливаются в спектрометр вручную или автоматически, в зависимости от типа аппаратуры, для регистрации вторичного излучения. Для исключения ошибок, связанных с невоспроизводимостью геометрии измерений, конструкция загрузочного устройства должна обеспечивать всегда одинаковое положение анализируемых проб относительно пучка первичного излучения и спектрометрического устройства.

После установки образца под окно рентгеновской трубки или поток квантов радиоизотопа начинаются измерения его вторичного спектра. В кристалл-дифракционном спектрометре последовательно (сканирующие приборы) или одновременно (квантометры и анализаторы) измеряются скорости счета отдельных аналитических линий, в энергодисперсионных спектрометрах регистрируется сразу весь спектр, если применяется многоканальный анализатор импульсов, или его отдельные интервалы, соответствующие одной или нескольким аналитическим линиям. Но в любом случае уровень интенсивности характеризуется полученной скоростью счета n (имп/с = с⁻¹).

Измерение скорости счета обычно ведется двумя способами. Более распространен способ постоянного времени счета, когда за равные промежутки времени t (равную экспозицию) фиксируется количество импульсов N . Экспозиция t определяется нужной точностью измерения. Второй способ состоит в наборе одинакового числа импульсов (способ постоянного числа импульсов) и регистрации времени счета, он обеспечивает одинаковую статистическую точность всех измерений и имеет преимущество при больших скоростях счета, когда высокая точность измерений N обеспечивается при малой экспозиции. В современной аппаратуре пересчетная схема, регистрирующая число импульсов, в обоих случаях останавливается автоматически, с помощью таймера.

При многократной регистрации определенного участка рентгеновского спектра от одной пробы или образца сравнения число импульсов N , сосчитанное за равное время t , не будет одинаковым даже при идеальной стабильности всех параметров спектрометра. Это связано с вероятностным характером процессов, происходящих в источнике первичного излучения, пробе и детекторе и приводящих к возникновению импульсов на выходе регистрирующей схемы. Число сосчитанных импульсов подчиняется закону Пуассона распределения случайных величин, в соответствии с которым измеряемая величина N имеет среднее квадратическое откло-

нение от среднего (истинного) значения \bar{N} , равное

$$\sigma_N = \sqrt{\bar{N}} \approx \sqrt{N} \quad (3.2)$$

и называемое стандартным отклонением или флуктуацией числа импульсов.

Если многократно измерять с одинаковой экспозицией число импульсов N на определенном участке спектра, в интервал $\bar{N} \pm \sigma_N$ попадает 68,3 % всех значений, в $\bar{N} \pm 2\sigma_N$ — 95,4 %, а в $\bar{N} \pm 3\sigma_N$ — 99,7 %. Поэтому, оценивая интервал возможных значений N по критерию $3\sigma_N$, мы почти с полной уверенностью (с доверительной вероятностью 0,997) можем утверждать, что любое измеренное значение лежит в названных пределах. Реже применяются оценки по критерию $2\sigma_N$ (доверительная вероятность 0,954).

Измеренная скорость счета определяется по формуле

$$n = N/t, \quad (3.3)$$

поэтому флуктуация скорости счета составит величину

$$\sigma_n = \sigma_N/t = \sqrt{n/t}, \quad (3.4)$$

если экспозиция t определена без погрешности.

Из последней формулы может показаться, что ошибки измерений скорости счета можно свести к 0, если $t \rightarrow \infty$. Однако это не так, поскольку мы учли только один источник погрешностей — статистический характер процессов взаимодействия излучений с веществом (назовем эти ошибки статистическими). Другим источником погрешностей является нестабильность работы аппаратуры, а также невоспроизводимость пробоподготовки, установки проб в спектрометр и т.п. (назовем эту ошибку инструментальной [20]). Как правило, она проявляется в относительных изменениях измеряемой скорости счета. Обозначая относительную среднюю квадратическую инструментальную погрешность v_i , получаем инструментальную погрешность скорости счета

$$\sigma_n^i = v_i n. \quad (3.5)$$

Реальная погрешность скорости счета определяется по закону сложения дисперсий:

$$\sigma_n^p = \sqrt{\sigma_n^2 + (\sigma_n^i)^2} = \sqrt{n/t + v_i^2 n^2}. \quad (3.6)$$

Как видно, при увеличении экспозиции t вклад инструментальной погрешности возрастает. Разумный предел увеличения t устанавливается из условия равенства статистической и инструментальной ошибок $\sqrt{n/t} = v_i n$. Действительно, при дальнейшем увеличении t реальная ошибка убывает очень слабо, не пропорционально уменьшению производительности. Наоборот, при $n/t \gg v_i^2 n^2$ (случай "плохой статистики") увеличение экспозиции t в k раз уменьшает погрешность измерения n в \sqrt{k} раз.

Из формулы (3.6) следует также, что в случае "хорошей статистики" ($n/t \leq v_n^2 n^2$) основным средством улучшения точности измерений является снижение значения v_n .

Для определения v_n необходимо провести многократные измерения n от одного препарата, при этом в каждом j -измерении скорости счета n_j необходимо менять все условия точно так же, как и при измерении реальных проб, т.е. каждый раз заново готовить излучатель, вставлять его в держатель и устанавливать в спектрометр и т.д. Число измерений m должно быть не менее 20. По измеренным значениям n_j рассчитывается сначала реальная погрешность

$$\sigma_n^p = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (n_j - \bar{n})^2}{m - 1}}, \quad (3.7)$$

где \bar{n} – среднее значение n .

Затем в соответствии с (3.6) определяется

$$v_n = (1/\bar{n}) \sqrt{(\sigma_n^p)^2 - \bar{n}/t}. \quad (3.8)$$

Необходимо отметить, что инструментальная погрешность будет определена надежно, если статистические погрешности будут незначительны, т.е. $\sqrt{n/t} \leq \sigma_n^p/3$.

При настройке спектрометра на λ_i^A – аналитическую линию определяемого элемента – детектор регистрирует не только его флуоресценцию n_A , но и ряд других компонентов вторичного излучения пробы и спектрометра, которые являются фоном для полезного сигнала n_A .

3.2.2. Фон рентгеновского спектрометра

Фоном называется все регистрируемое излучение пробы за исключением флуоресценции определяемого элемента A . Очевидно, что его можно измерить, установив в спектрометр пробу, не содержащую определяемого элемента A , но обладающую такими же поглощающими, рассеивающими и излучающими характеристиками, как и анализируемая.

О спектральном составе фона наиболее полное представление дают амплитудно-энергетические спектры "пустых" препаратов ($C_A = 0$), измеренные на аналитических линиях или в стороне от них [4]. Такие измерения можно провести с помощью многоканального анализатора импульсов или одноканального дискриминатора, меняя начальный порог дискриминации. На спектрах чистых образцов алюминия и олова (рис. 3.1, а), полученных на коротковолновом спектрометре ФРС-2 (схема Кошуа) вблизи $ZnK\alpha$ -линий (настройка спектрометра на $\lambda = 0,14$ нм), видны четкие пики, свидетельствующие о наличии нескольких компонентов фона. Эти измерения проведены со сцинтилляционным счетчиком СРС-1, которым укомплектован спектрометр (ширина $ZnK\alpha$ -линии в амплитудно-энергетическом спектре составляет ~ 4 кэВ), т.е. это реальные спектры фона, в амплитудном окне дискриминатора при измерениях

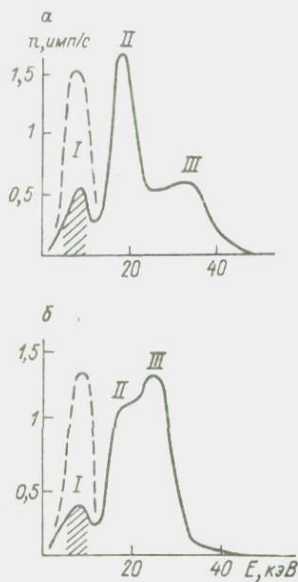


Рис. 3.1. Амплитудно-энергетические спектры фона образцов алюминия (а) и олова (б).

Измерение сцинтилляционным счетчиком СРС-1 при $\lambda = 0,14$ нм (штриховая линия — амплитудный спектр $ZnK\alpha_1$ -линии). Спектрометр ФРС-2, кристалл $SiO_2 (10\bar{1}0)$; рентгеновская трубка БХВ-6 Мо (48 кВ, 60 мА).

$ZnK\alpha_1$ -излучения ($\lambda = 0,1435$ нм) регистрируется заштрихованная часть спектров. В обоих спектрах выделяются три максимума (I, II, III), но соотношение между ними меняется в зависимости от состава "фонового" образца.

Для исследования спектрального состава фона [4] сцинтилляционный счетчик был заменен $Si(Li)$ -детектором высокого разрешения (ширина $ZnK\alpha$ -линии 210 эВ) и на многоканальном анализаторе импульсов при той же настройке рентгенооптической схемы получены разрешенные энергетические спектры фона (рис. 3.2). Как видно, пик I обусловлен в основном рассеянным на образце тормозным излучением рентгеновской трубки n^I_S , отраженным в первом порядке ($\lambda = 0,14$ нм, $E = 8,86$ кэВ), а также $TaL\alpha$ - и $TaL\beta$ -излучением, возбужденным в танталовых пластинах коллиматора Соллера. Именно это излучение попадает в рабочее окно

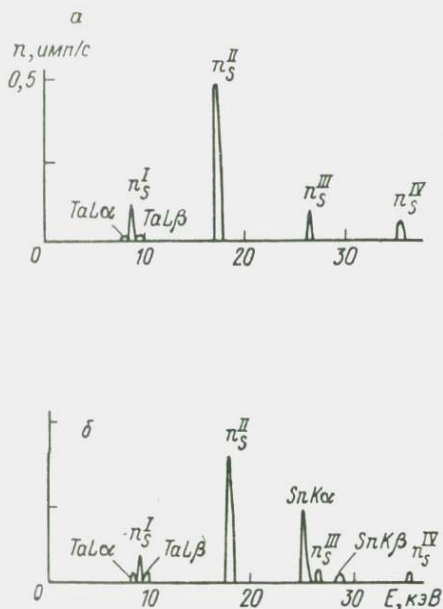


Рис. 3.2. Спектры фона образцов алюминия (а) и олова (б), измеренные ППД.

Условия те же, что для рис. 3.1.

амплитудного дискриминатора (заштрихованная часть спектров на рис. 3.1). Пик II в обоих спектрах (алюминия и олова) представляет n_S^{II} -рассеянное на пробе тормозное излучение трубки, отраженное во II порядке ($\lambda = 0,07$ нм, $E = 17,71$ кэВ). Пик III по своему положению на шкале энергий и относительной интенсивности меняется в зависимости от образца. На алюминии он обусловлен только рассеянным тормозным излучением трубки, отраженным в третьем — n_S^{III} ($\lambda = 0,0467$ нм, $F = 26,6$ кэВ) и в четвертом порядке отражения — n_S^{IV} ($\lambda = 0,035$ нм, $E = 35,4$ кэВ). В спектре олова (рис. 3.2, б) в области III наблюдаются также интенсивные линии K-серии олова, хотя их длины волн совершенно не соответствуют условию Брэгга—Вульфа для данной настройки спектрометра ($\lambda = 0,14$ нм). Это связано с диффузным рассеянием на кристалле-анализаторе КА очень интенсивной флуоресценции олова.

Приведенный пример дает представление о неоднородном составе фона, более детальные исследования [4] позволяют представить скорость счета фона n_Φ в общем случае следующим образом:

$$n_\Phi = n_S^{I, II, \dots} + n_d + n_f + n_c + n_p, \quad (3.9)$$

где $n_S^{I, II, \dots}$ — рассеянное пробой первичное излучение рентгеновской трубки, отраженное по условию Брэгга—Вульфа в I, II и последующих порядках отражения; n_d — диффузно рассеянные на КА флуоресцентные линии пробы; n_f — флуоресцентное излучение деталей спектрометра (в приведенном выше примере — танталовых пластин коллиматора, в длинноволновой области весьма существенной становится флуоресценция КА [21]); n_c — постоянная составляющая, обусловленная первичным излучением рентгеновской трубки, рассеянным на деталях спектрометра (в основном на держателе образцов), естественным радиоактивным излучением и фоновыми импульсами электрической природы (шумы усилителя и т.п.); n_p — рассеянное на деталях спектрометра вторичное излучение пробы (этот компонент замечен только в самой коротковолновой области [4] при $\lambda < 0,05$ нм).

В современной кристалл-дифракционной аппаратуре для устранения влияния второго и последующих порядков отражения применяются пропорциональные и сцинтилляционные счетчики и амплитудные дискриминаторы. Их применение обычно устраняет также n_f (за исключением длинноволновой области, где регистрируется флуоресценция КА) и n_p (при $\lambda > 0,05$ нм). Следовательно, в рабочем режиме (дифференциальный режим, когда регистрируется только часть спектра фона, заштрихованная на рис. 3.1) реальный фон будет состоять обычно из трех основных компонентов:

$$n_\Phi = n_S + n_d + n_c. \quad (3.10)$$

Диффузно рассеянное на КА флуоресцентное излучение пробы n_d может дать существенный вклад в реальный фон, о чем свидетельствуют спектры, приведенные на рис. 3.3. Как видно, между $K\beta$ - и $K\alpha$ -линиями

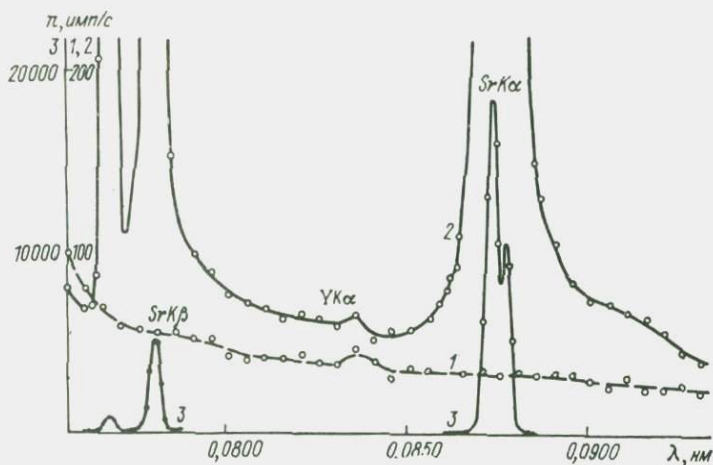


Рис. 3.3. Спектры чистой окиси магния (1) и 3%-ного препарата стронция (2, 3) вблизи SrK-линий.

стронция и далее в длинноволновую область присутствие сравнительно небольших содержаний стронция (3%) приводит к сильному (в 1,5 – 2 раза) увеличению фона (например, на $YK\alpha_1$ -линии), несмотря на уменьшение рассеивающей способности пробы (уменьшению n_S). Естественно, значение n_f определяется содержанием в пробе элемента, линии которого диффузно рассеиваются кристаллом (в данном случае стронцием) [4]. Это обстоятельство нужно особенно учитывать в коротковолновой области, где роль диффузного рассеяния возрастает.

Если же вблизи λ , на которую настроен спектрометр, нет интенсивных линий пробы, значение n_d мало. Как правило, невелик и вклад постоянной составляющей n_c . Тогда в коротковолновой области можно считать, что

$$n_{\phi} \approx n_S. \quad (3.11)$$

Это приближение во многих случаях и является достаточным при оценке фона. Физический смысл величины n_S и методы ее расчета подробно рассмотрены в разделе 2.4. Здесь только напомним, что при отсутствии в первичном спектре трубки характеристического излучения измеряемая величина n_S представляет собой участок рассеянного тормозного спектра соответствующей длины волны, на которую настроен спектрометр. Каждая характеристическая линия рентгеновской трубки создает четкие рассеянные линии: когерентную и некогерентную, интенсивность которых можно измерить при настройке спектрометра на них (см. раздел 2.4.3). Именно этот сложный спектр n_S и будет представлять собой фон для полезного сигнала n_A , по значению которого рассчитывается C_A – содержание в пробе определяемого элемента А.

В длинноволновой области ($\lambda = 0,2 \div 2$ нм) кроме n_S значительную роль играет n_f , возрастающая из-за регистрации пропорциональными счетчиками характеристического излучения элементов, входящих в кристалл-анализатор, и прежде всего фосфора.

Заканчивая рассмотрение спектрального состава фона, заметим, что при взаимодействии первичного излучения с пробой в ней образуются фото- и оже-электроны, обладающие кинетической энергией. При их поглощении в пробе возникает непрерывный тормозной спектр n_t , который регистрируется вместе с рассеянным на пробе излучением n_S . Разделить n_S и n_t можно только теоретически, поскольку оба компонента имеют непрерывный спектр. Расчеты [4] показывают, что n_t обычно не превышает 1% от значения n_S и лишь в низкоэнергетической части спектра ($E = 0 \div 5$ кэВ) для тяжелых образцов (олово) достигает 2,7%. Однако, если учесть поглощение тормозного излучения таких малых энергий в бериллиевом окне рентгеновской трубки, получим другое соотношение n_S и n_t . Например, при толщине бериллия 0,2 мм n_S с $E = 1,5$ кэВ ($\lambda = 0,827$ нм) уменьшится примерно в 40 раз, т.е. станет сопоставимым с n_t . Задача о роли n_t в длинноволновой области спектра представляется интересной и ждет своего решения. Вопрос об этом поставлен Г.В. Павлинским и количественно им изучается (приватное сообщение).

Таким образом, при настройке спектрометра на аналитическую линию λ_i^A даже при отсутствии в пробе определяемого элемента A ("пустая" проба) будет зарегистрирована некоторая скорость счета, равная фону:

$$n_{\lambda_i} = n_{\phi}, \quad (3.12)$$

значение которой будет зависеть, как следует из сказанного выше, от состава пробы.

В присутствии элемента A регистрируемая скорость счета представляет собой сумму фона и флуоресцентного излучения определяемого элемента:

$$n_{\lambda_i} = n_{\phi} + n_A. \quad (3.13)$$

Так как искомое содержание C_A рассчитывается, как правило, по значению n_A , для ее выделения из суммарного сигнала n_{λ_i} необходимо определить n_{ϕ} .

Если известен состав наполнителя анализируемой пробы, можно измерить "пустую" пробу. На практике такой случай встречается довольно редко; обычно состав наполнителя от пробы к пробе меняется из-за вариаций содержаний других элементов, тем более когда анализируются такие многокомпонентные среды, как горные породы и руды.

Наиболее универсальным является определение фона n_{ϕ} по скорости счета n'_{ϕ} , измеренной в стороне от аналитической линии. Этот способ применяется как в волноводдисперсионной, так и в энергодисперсионной аппаратуре.

Для измерения n'_{ϕ} выбирается участок спектра с длиной волны λ_{ϕ} ,

практически свободный как от аналитической линии, так и от соседних линий реальных анализируемых проб. Близость λ_{Φ} и λ_i^A зависит от разрешающей способности спектрометра и наличия других линий в окрестности λ_i^A . При отсутствии последних достаточно отступить от λ_i^A на $\Delta\lambda$, равное удвоенной ширине аппаратурной линии, это легко осуществить в спектрометрах высокого разрешения. На рис. 1.16 и 1.17 указаны точки спектров, в которых измеряется n'_{Φ} для линий SrK α и RbK α . Поскольку фон зависит от длины волны (см. рис. 3.3), на пустых пробах определяется отношение $k_{\Phi} = n_{\Phi}/n'_{\Phi}$, а для каждой анализируемой пробы фон рассчитывается по формуле

$$n_{\Phi} = k_{\Phi} n'_{\Phi}, \quad (3.14)$$

где n'_{Φ} измерено. Обычно k_{Φ} близко к 1.

Применяется также и измерение n'_{Φ} с двух сторон от аналитической линии с последующей линейной или нелинейной интерполяцией [в зависимости от хода кривой $n_{\Phi}(\lambda)$, снятой на пустых пробах].

Очень удобным является способ определения n_{Φ} по скорости счета $n_{\text{нк}}$ — некогерентно рассеянного характеристического излучения рентгеновской трубки, предложенный в работе [19]. При его реализации на пустых пробах с различным составом наполнителя (от самого тяжелого порообразующего окисла Fe₂O₃ I до самого легкого наполнителя — борной кислоты H₃BO₃ 5) измеряются n_{Φ} и $n_{\text{нк}}$ и строятся графики $n_{\Phi}(n_{\text{нк}})$ для каждой аналитической линии (рис. 3.4). Как видно, зависимость $n_{\Phi}(n_{\text{нк}})$ достаточно точно аппроксимируется прямой

$$n_{\Phi} = a n_{\text{нк}} + b, \quad (3.15)$$

где a и b — постоянные для каждой аналитической линии.

В дальнейшем при анализе пробы неизвестного состава на ней измеряется $n_{\text{нк}}$, а n_{Φ} рассчитывается по уравнению (3.15). Указанный способ обладает тем преимуществом, что при многоэлементном анализе не требует дополнительного измерения n'_{Φ} возле каждой линии, достаточно измерить одно значение $n_{\text{нк}}$. Кроме того, скорость счета $n_{\text{нк}}$ во много раз больше, чем n_{Φ} , и, следовательно, измеряется с большей статистической точностью за более короткое время. Поэтому способ [19] нашел широкое применение в коротковолновой области ($\lambda < 0,2$ нм). Следует, однако, отметить одно его ограничение: при наличии вблизи аналитической линии (например, для YK α — см. рис. 3.3) интенсивных линий одного из соседних элементов (SrK α и SrK β на рис. 3.3) расчет по формуле (3.13) даст заниженное значение n_{Φ} , так как при этом не учитывается диффузно рассеянное на кристалле-анализаторе флуоресцентное излучение пробы, т.е. составляющая n_d в уравнении (3.10). Это приведет к завышению вычисленных значений n_A , а следовательно, к завышению искомого содержания C_A .

Наиболее сложным является определение фона в квантометрах с фиксированными каналами, когда регистрируется n_{λ_i} , которая чаще всего и используется при расчете содержаний. Учет фона, естественно,

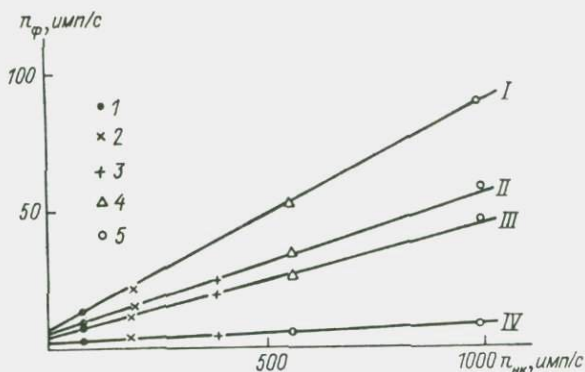


Рис. 3.4. Корреляция значений n_{ϕ} на различных аналитических линиях и $n_{\text{нк}}$ некогерентно рассеянных $\text{MoK}\alpha$ -линий (спектрометр ФРС-2).

I – ZrKa_1 , *II* – YKa_2 , *III* – SrKa_1 , *IV* – ZnKa_1 .

улучшает точность анализа, особенно при малых содержаниях определяемых элементов. В работе [9] предложено рассчитывать фон для анализируемой пробы по формуле

$$n_{\phi} = n_{\phi 0} [(1 - l)(s_i + f_i) + l], \quad (3.16)$$

где $n_{\phi 0}$ – фон, измеренный на “фоновом” образце, состоящем из легких элементов, флуоресцентное излучение которых не возбуждает флуоресценцию деталей спектрометра, прежде всего кристалла-анализатора (в работе [9] использовался прессованный порошок графита); l – доля постоянной составляющей n_c в $n_{\phi 0}$; s_i – отношение интенсивностей рассеянного тормозного спектра на анализируемой пробе и на фоновом образце (n_S/n_{S0}); f_i – коэффициент, учитывающий различие пробы и фонового образца в способности возбуждать флуоресценцию деталей спектрометра (n_f/n_{f0}). Величины s_i и f_i рассчитываются способом последовательных приближений (итераций) при реализации РСФА по способу фундаментальных параметров. Предложенный способ учета фона [9] представляет большой практический интерес, но, по-видимому, необходима его широкая апробация, а в длинноволновой области требуется уточнение роли тормозного излучения n_f фото- и оже-электронов.

Для определения фона в коротковолновой области спектра предложены и другие способы: по измеренному значению μ_{mi} [21], по дополнительному измерению с фильтром, установленным на окно рентгеновской трубки. На практике они используются редко, ибо требуют специальных трудоемких операций.

3.2.3. Погрешности определения n_A и C_A

Скорость счета аналитической линии n_A (полезный сигнал) рассчитывается по измеренному значению n_{λ_i} [см. формулу (3.13)] и значению фона n_{Φ} , определенному одним из рассмотренных выше способов:

$$n_A = n_{\lambda_i} - n_{\Phi}. \quad (3.17)$$

Средняя квадратическая погрешность определения (стандартное отклонение) этой величины по закону сложения дисперсий

$$\sigma_{л} = \sqrt{\sigma_{л+\Phi}^2 + \sigma_{\Phi}^2}, \quad (3.18)$$

где $\sigma_{л+\Phi}$ и σ_{Φ} — средние квадратические погрешности определения n_{λ_i} (линия + фон) и n_{Φ} .

Если фон определяется универсальным способом — прямым измерением вблизи линии [формула (3.14)] — и $n_{\Phi} \approx n'_{\Phi}$ в соответствии с (3.6) получаем

$$\sigma_{л} = \sqrt{(n_{\lambda_i}/t_{л+\Phi} + n_{\Phi}/t_{\Phi}) + v_{и}^2 (n_{\lambda_i}^2 + n_{\Phi}^2)}, \quad (3.19)$$

где $t_{л+\Phi}$ и t_{Φ} — экспозиции измерения n_{λ_i} и n_{Φ} соответственно. Здесь мы предположили, что инструментальная погрешность $v_{и}$ в обоих измерениях одинакова. Эта посылка является приближенной, но во многих реальных случаях оправданной, хотя очевидно, что нестабильности аппаратуры и неравномерность распределения определяемого элемента будут по-разному влиять на n_A и на n_{Φ} .

При высокой концентрации определяемого элемента, когда полезный сигнал намного превышает фон ($n_{\lambda_i} \approx n_A \gg n_{\Phi}$), погрешностями определения фона можно пренебречь. В этом случае из формулы (3.19) имеем

$$\sigma_{л} = \sqrt{(n_{\lambda_i}/t_{л+\Phi}) + v_{и}^2 n_{\lambda_i}^2}. \quad (3.20)$$

Наоборот, при $C_A \rightarrow 0$ $n_{л+\Phi} \approx n_{\Phi}$. Тогда измерения n_{λ_i} на линии и n_{Φ} вблизи нее целесообразно вести с одинаковой экспозицией $t = t_{л+\Phi} = t_{\Phi}$, при этом из (3.17) получим

$$\sigma_{л} = \sqrt{2n_{\Phi}/t + 2v_{и}^2 n_{\Phi}^2}. \quad (3.21)$$

Содержание C_A определяемого элемента A в анализируемой пробе (в процентах элемента A) рассчитывается по формуле

$$C_A = (n_{\lambda_i} - n_{\Phi})/\eta_A = n_A/\eta_A, \quad (3.22)$$

где η_A — удельная скорость счета (интенсивность) аналитической линии в пробе (скорость счета на 1% определяемого элемента), называемая также чувствительностью. Но последний термин по физическому смыслу

соответствует величине dn_A/dC_A , которая совпадает с η_A только в частном случае – при линейном графике $n_A(C_A)$.

Величина η_A рассчитывается через удельную интенсивность аналитической линии в образце сравнения

$$\eta_A^{OC} = n_A^{OC}/C_A^{OC}, \quad (3.23)$$

где n_A^{OC} и C_A^{OC} – скорость счета аналитической линии и содержание элемента A в ОС.

Для определения η_A необходимо знать k_A – коэффициент, учитывающий различие пробы и ОС в поглощении возбуждающего (первичного) излучения и аналитической линии, а также во вторичном возбуждении аналитической линии:

$$\eta_A = \eta_A^{OC}/k_A. \quad (3.24)$$

Коэффициент k_A определяется разными приемами, в зависимости от применяемого способа РСФА (см. раздел 3.3).

Как видно из (3.22), искомая концентрация C_A является функцией двух аргументов: n_A и η_A , каждый из которых определяется с некоторой погрешностью. Связь между общей погрешностью σ_C определения C_A и частными погрешностями аргументов получим, применяя к (3.22) правило определения случайной погрешности функции двух независимых аргументов:

$$\sigma_C^2 = \left(\frac{\partial C_A}{\partial n_A}\right)^2 \sigma_n^2 + \left(\frac{\partial C_A}{\partial \eta_A}\right)^2 \sigma_\eta^2 = \frac{1}{\eta_A^2} \sigma_n^2 + \left(\frac{n_A}{\eta_A^2}\right)^2 \sigma_\eta^2, \quad (3.25)$$

где σ_C , σ_n и σ_η – средние квадратические погрешности определения C_A , n_A и η_A соответственно.

Перепишем выражение для погрешности определения C_A в более удобной форме:

$$\sigma_C = \sqrt{\left(\frac{\sigma_n}{\eta_A}\right)^2 + C_A^2 \left(\frac{\sigma_\eta}{\eta_A}\right)^2}. \quad (3.26)$$

Эта формула выражает количественные соотношения между случайными погрешностями, но с ее помощью можно качественно проследить и влияние систематических погрешностей. Из двух слагаемых в (3.26) первое зависит от погрешности определения скорости счета аналитической линии в пробе. Как правило, эти погрешности являются случайными и выражаются формулами (3.19)–(3.21), но могут случиться и систематические погрешности, например при неучтенном наложении на аналитическую линию излучения других элементов или при неправильном определении фона (систематическом его занижении или завышении).

Второе слагаемое в (3.26) обусловлено ошибками определения η_A , которая, как видно из (3.24), зависит от двух аргументов. Значение η_A^{OC}

вычисляется по прямым измерениям ОС [формула (3.23)], при которых обычно принимаются меры для исключения случайных погрешностей (тщательные многократные измерения с большим набором импульсов). Поэтому влияние последних обычно мало, наоборот, чаще появляются систематические погрешности, например, из-за неправильного номинала образца сравнения C_A^{OC} (очень распространенная ошибка, если в качестве ОС используется неаттестованный образец). Как правило, систематическими являются и погрешности определения коэффициента k_A , например, из-за различной крупности частиц проб и ОС, недостаточной компенсации матричного эффекта (методическая ошибка) и т. п.

Систематические ошибки обычно трудно предсказать, их можно только определить, сравнивая результаты РСФА с другими независимыми и правильными определениями (см. раздел 3.4). Случайные погрешности в определении C_A присутствуют всегда, в соответствии со сказанным выше их значение можно оценить, исключая из (3.26) второе слагаемое:

$$\sigma_C = \sigma_n / \eta_A. \quad (3.27)$$

Таким образом, считая, что η_A определена без погрешностей, можно утверждать, что случайные погрешности определения искомой концентрации в пробе вызваны почти исключительно погрешностями измерений и вычислений скорости счета аналитической линии.

Подставляя в последнюю формулу выражения (3.19)–(3.21) для σ_n , можно теоретически оценить уровень абсолютных случайных погрешностей РСФА при любом значении C_A .

Относительную среднюю квадратическую погрешность определения C_A (коэффициент вариации) можно рассчитать по формуле, %,

$$s = (\sigma_C / C_A) \cdot 100. \quad (3.28)$$

Как видно, и σ_C и s зависят от C_A .

3.2.4. Предел обнаружения (порог чувствительности определения) элемента A

Для определения возможностей анализа необходимо знать минимальное содержание элемента A , присутствие которого может быть достоверно установлено в пробе. Пределом обнаружения (порогом чувствительности определений) называется такое содержание $C_A^{пр}$, которое вызывает полезный сигнал n_A , превышающий флуктуации фона. Обычно $C_A^{пр}$ устанавливается по критерию $3 \sigma_n$ (при $C_A \rightarrow 0$):

$$C_A^{пр} = 3 \sigma_n / \eta_A, \quad (3.29)$$

т. е. предел обнаружения представляет собой утроенную среднюю квадратическую погрешность определения очень малого содержания.

В соответствии с нормальным распределением такая оценка должна иметь доверительную вероятность 99,7 %. Однако было установлено, что

вблизи $C_A^{\text{пр}}$ распределение результатов анализа отлично от нормального, в связи с чем доверительная вероятность оценки по 3σ -критерию оценивается 90% [24].

Подставляя (3.21) в (3.29), получаем

$$C_A^{\text{пр}} = (3/\eta_A) \sqrt{2n_{\text{ф}}/t + 2v_{\text{и}}^2 n_{\text{ф}}^2}. \quad (3.30)$$

Как видно, предел обнаружения зависит от $n_{\text{ф}}$ и η_A , которые в свою очередь являются функциями состава пробы, разрешающей способности спектрометра, условий возбуждения и регистрации флуоресценции и других аппаратурных параметров, а также от инструментальной погрешности $v_{\text{и}}$ и экспозиции t . Для фиксированных условий измерений экспозицию имеет смысл увеличивать лишь до значения $t_{\text{пр}}$, при котором статистические и инструментальные погрешности будут равны ($n_{\text{ф}}/t = v_{\text{и}}^2 n_{\text{ф}}^2$). Очевидно, это и обеспечит предельную чувствительность определений в этих условиях [20]:

$$C_A^{\text{пр}} = \frac{3}{\eta_A} 2v_{\text{и}} n_{\text{ф}} = 6C_{\text{ф}} v_{\text{и}} = 6 \frac{1}{K} v_{\text{и}}, \quad (3.31)$$

где $C_{\text{ф}} = n_{\text{ф}}/\eta_A$ — так называемая фоновая концентрация (величина, обратная контрастности $K = \eta_A/n_{\text{ф}}$, — отношению сигнал—фон).

Из (3.31) следует, что тогда для улучшения чувствительности (уменьшения $C_A^{\text{пр}}$) необходимо увеличивать контрастность K и уменьшать инструментальную погрешность $v_{\text{и}}$.

Если же статистические погрешности заметно превышают инструментальные, т.е. $n_{\text{ф}}/t \gg v_{\text{и}}^2 n_{\text{ф}}^2$ (случай "плохой статистики"),

$$C_A^{\text{пр}} = (3/\eta_A) \sqrt{2n_{\text{ф}}/t}. \quad (3.32)$$

В этом случае чувствительность определений может быть улучшена путем увеличения t , а оптимальные условия измерений достигаются при минимальном отношении $\sqrt{n_{\text{ф}}}/\eta_A$, а не при максимальной контрастности K .

В некоторых лабораториях принято $C_A^{\text{пр}}$ оценивать только по формуле (3.32), хотя реальное его значение может быть выше за счет влияния инструментальных ошибок. Кроме того, (3.30)–(3.32) получены для частного случая, когда фон на аналитической линии определяется по прямым измерениям вблизи линии. Поэтому необходимо экспериментальное определение $C_A^{\text{пр}}$. Для этого может быть использована проба с очень низким C_A , например пустая проба (называемая также холостой), по составу наполнителя соответствующая анализируемым пробам. По принятой методике в такой пробе m раз (не менее 20) должно быть определено C_A ; при каждом j -ом определении необходимо независимо производить все операции, как при анализе рядовой пробы (подготовка излучателя, установка его в спектрометр и т.д.). Естественно, что при анализе пустой пробы могут быть получены и отрицательные содержания. По

результатам m определений C_A реальный предел обнаружения рассчитывается как утроенная σ_{C_0} — средняя квадратическая погрешность определения "нулевого" содержания:

$$C_A^{\text{пр}} = 3 \sigma_{C_0} = 3 \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (C_{Aj} - \bar{C}_A)^2}{m-1}}, \quad (3.33)$$

где \bar{C}_A — среднее значение C_A в пробе ($\bar{C}_A \rightarrow 0$).

Еще более достоверным способом является расчет $C_A^{\text{пр}} = 3 \sigma_{C_0}$, где σ_{C_0} определено по данным внутрिलाбораторного контроля по графику зависимости σ_C от C_A (см. раздел 3.5).

Величина $C_A^{\text{пр}}$ является очень важной характеристикой конкретной методики анализа, это уровень C_A , ниже которого определения невозможны, и единственная информация, получаемая в результате анализа: $C_A < C_A^{\text{пр}}$.

3.3. СПОСОБЫ РСФА

Заключительным этапом РСФА является расчет содержания определяемого элемента по скорости счета его аналитической линии. В общем виде формулу для расчета можно записать так:

$$C_A = n_A / \eta_A. \quad (3.34)$$

Удельную интенсивность (скорость счета) получим из формул (2.37) и (2.71):

$$\eta_A = n_A / C_A = K F_A (1 + \gamma_A), \quad (3.35)$$

где $K = \text{const}$; $F_A = (\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi)^{-1}$ при монохроматическом возбуждении [формула (2.28)] и $F_A = F_A(\mu_m \lambda, \mu_{m1}, \mu_{mi})$, интегралу возбуждения — при смешанном возбуждении [формула (2.71)]; γ_A — поправка на вторичное возбуждение. Как видно, F_A учитывает матричный эффект при прямом возбуждении.

Определение значения η_A для анализируемой пробы производится различными приемами, по которым, собственно, и различаются способы РСФА.

Для РСФА разнообразных материалов разработано большое количество способов [21], ниже приводится описание лишь тех из них, которые нашли применение для анализа геологических и геохимических проб.

3.3.1. Способ внешнего стандарта

Этот способ применяется, когда наполнитель анализируемых проб и ОС одинаков или совпадает по поглощающим свойствам, т.е. $F_A(1 + \gamma_A) = F_A^{\text{ОС}}(1 + \gamma_A^{\text{ОС}})$. Тогда, как видно из (3.35), $\eta_A = \eta_A^{\text{ОС}}$, т.е. в формуле (3.24) $k_A = (F_A / F_A^{\text{ОС}})(1 + \gamma_A) / (1 + \gamma_A^{\text{ОС}}) = 1$.

При анализе способом внешнего стандарта с помощью ОС, в качестве которых могут быть использованы пробы данного продукта, достоверно и тщательно проанализированные другими способами РСФА или другими методами анализа, строится градуировочный (аналитический) график – зависимость n_A от C_A . При линейном аналитическом графике, а при малых C_A любой график $n_A(C_A)$ линеен, расчет содержаний ведется по формуле

$$C_A = C_A^{OC} n_A / n_A^{OC} = n_A / \eta_A^{OC}. \quad (3.36)$$

При анализе проб с разным составом наполнителя может быть применено многократное разбавление проб нейтральной средой до такой степени, чтобы поглощающие свойства всех проб стали очень близкими. При этом, естественно, уменьшится и интенсивность аналитической линии, поэтому степень разбавления должна быть оптимальной [21].

Для исключения матричного эффекта измерения можно проводить в тонких слоях, если в пробах достаточно много определяемого элемента, так как чувствительность определений в тонких слоях намного ниже, чем в насыщенных. Готовя излучатели в соответствии с критерием тонкого слоя (2.27) и определяя их поверхностную плотность ρd взвешиванием, из (2.26) можно по измеренному значению n_A рассчитать искомое содержание

$$C_A = n_A / (K \rho d), \quad (3.37)$$

где $K = n_A^{OC} / [C_A^{OC} (\rho d)_{OC}]$.

Кроме перечисленных вариантов прямого способа внешнего стандарта существуют его модификации с поправками на поглощение [20, 21]. Например, при малых C_A и отсутствии в пробах значительных количеств элементов, края поглощения которых находятся с коротковолновой стороны от аналитической линии, матричный эффект устраняется введением поправки на поглощение аналитической линии (способ Н.Ф. Лосева [20]), а расчет ведется по формуле

$$C_A = C_A^{OC} \frac{n_A}{n_A^{OC}} \frac{\mu_{mi}}{\mu_{mi}^{OC}} = \frac{n_A}{\eta_A^{OC}} \frac{\mu_{mi}}{\mu_{mi}^{OC}}, \quad (3.38)$$

где $\mu_{mi} / \mu_{mi}^{OC} = k_A$ в формуле (3.24).

Для определения коэффициентов ослабления аналитической линии в пробе (μ_{mi}) и в образце сравнения (μ_{mi}^{OC}) специально готовятся поглотители промежуточной толщины и проводятся дополнительные измерения [20], что значительно усложняет анализ.

Существуют также варианты способа внешнего стандарта: с поправками на поглощение первичного и вторичного излучений и способ "подложки" (гипотетических эталонов) [20], которые широкого распространения не получили.

3.2.2. Способ добавок

Существует два варианта этого способа: в классическом в пробу добавляется определяемый элемент A , в другой модификации проба разбавляется нейтральной средой [21]. При анализах горных пород и руд применяется классический вариант, который состоит в том, что в пробу с искомой концентрацией C_A вводится небольшое дозированное количество элемента A , что приводит к увеличению концентрации на известную величину ΔC_A . Измеряя n_A в пробе без добавки и с добавкой (обозначим скорость счета во втором случае $n'_A = n_A + \Delta n_A$, где Δn_A обусловлена добавкой), можно вычислить удельную интенсивность η_A . В классическом варианте масса добавки должна быть мала, чтобы не изменились поглощающие свойства пробы; лучше всего добавку вводить в виде раствора соли определяемого элемента. Тогда расчет ведется по формуле

$$C_A = \Delta C_A \frac{n_A}{n'_A - n_A} = \frac{n_A}{\eta \Delta} \quad (3.39)$$

где $\eta \Delta = \Delta n_A / \Delta C_A$ — удельная интенсивность добавки. Естественно, что этот вариант применим при малых значениях C_A , в пределах линейной зависимости $n_A(C_A)$. Для определений содержаний C_A , меняющихся в широких пределах, применяется графический вариант способа добавок [10].

При условии тщательной гомогенизации проб способ добавок является одним из наиболее точных способов РСФА, но для массовых анализов он неудобен.

3.3.3. Способ внутреннего стандарта

Внутренним стандартом называется аналитическая линия элемента B (λ_j^B), не содержащегося в анализируемых пробах, но специально в них добавляемого в определенном количестве, чтобы по ее скорости счета n_B определить удельную интенсивность аналитической линии определяемого элемента A . Необходимо, чтобы условия возбуждения флуоресценции элементов A и B были близкими, поэтому обычно в качестве элемента сравнения выбирается элемент, соседний с определяемым в периодической таблице. Тогда будут близки как их края поглощения (что обеспечит почти полную идентичность условий возбуждения), так и аналитические линии λ_i^A и λ_j^B , поэтому матричный эффект будет почти одинаковым как для n_A , так и для n_B . Необходимо только, чтобы между краями поглощения A и B не было интенсивных флуоресцентных линий пробы, а между линиями λ_i^A - и λ_j^B -краев поглощения элементов наполнителя пробы; эти два условия исключают эффекты избирательного возбуждения и избирательного поглощения аналитических линий.

При реализации способа внутреннего стандарта во все анализируемые пробы вводится одинаковое относительное количество элемента сравнения (его концентрация C_B должна быть близка к среднему значению опре-

деляемых концентраций), после чего на спектрометре измеряются скорости счета аналитических линий n_A и n_B . Искомое содержание рассчитывается по формуле

$$C_A = C_B \beta n_A / n_B = \beta n_A / \eta_B, \quad (3.40)$$

где $\beta = \eta_B / \eta_A$ — отношение удельных интенсивностей элемента сравнения и определяемого, вычисляемое по данным измерений проб с известными C_A (β близко к 1).

Если диапазон значений C_A велик — за пределами линейной части графика n_A (C_A), — перед рядовыми определениями по стандартным образцам или пробам с известными содержаниями C_A строится аналитический график зависимости n_A/n_B от C_A , который затем используется для анализа [21].

При соблюдении перечисленных выше условий и гомогенизации проб способ внутреннего стандарта позволяет почти полностью исключить матричные эффекты, но из-за необходимости введения во все пробы элемента сравнения для массового анализа неудобен.

3.3.4. Способ стандарта-рассеянного излучения (способ стандарта-фона)

В качестве своеобразного внутреннего стандарта Г. Андерманн и Дж. Кемп [38] предложили использовать рассеянное на анализируемой пробе тормозное излучение рентгеновской трубки n_S^T , измеренное вблизи аналитической линии, т.е. фон (n'_Φ — см. раздел 3.2.2). Это предложение основано на том, что при малых C_A величина $n'_\Phi \approx n_S$ зависит от состава наполнителя примерно так же, как удельная интенсивность η_A , поэтому отношение

$$R = n_A / n'_\Phi \approx n_A / n_S^T \quad (3.41)$$

от состава наполнителя зависит слабо, а определяется только значением C_A . Благодаря несомненным достоинствам (простота измерений — кроме n_A нужно измерить только фон n'_Φ , что делается и в любом другом способе, обычная пробоподготовка, без введения каких-либо добавок, и устранение матричного эффекта в широком диапазоне наполнителей) анализ с использованием отношения R , названный способом стандарта-фона [20, 21], получил дальнейшее развитие: позднее в качестве внутреннего стандарта было предложено использовать рассеянные (когерентно и некогерентно) характеристические линии анода рентгеновской трубки. В настоящее время этот способ является самым распространенным способом РСФА при определении редких, рассеянных и рудных элементов в геологических и геохимических пробах. Тем не менее в литературе он не получил достаточно подробного освещения, кроме работы [27], изданной малым тиражом, поэтому остановимся на нем подробнее.

Задача разработки методики РСФА по способу стандарта-рассеянного излучения состоит в отыскании таких условий измерения рассеянного

пробой излучения, чтобы аналитический параметр $R = n_A/n_S$ зависел от содержания определяемого элемента при любом составе наполнителя. При малых C_A , когда поглощающие и рассеивающие характеристики пробы определяются только составом наполнителя и скорость счета n_A прямо пропорциональна C_A , отношение R также должно быть пропорционально C_A . Это условие можно записать в такой форме

$$\frac{R}{C_A} = \frac{n_A}{C_A n_S} = \frac{\eta_A}{n_S} = \text{const при } C_A \rightarrow 0. \quad (3.42)$$

Следовательно, прежде всего необходимо оценить линейность графика корреляции η_A и n_S при малых значениях C_A . Для этого на пробах с различным составом наполнителя и известным C_A измеряются скорости счета аналитической линии n_A и рассеянного на пробе излучения n_S . Последняя величина может измеряться на рассеянном тормозном спектре с различной длиной волны ($n_S^T = n_\Phi$) и на максимумах когерентно (n_K) и некогерентно (n_{HK}) рассеянных характеристических линий анода рентгеновской трубки (см. рис. 1.17 и 2.31) или радиоизотопа (см. рис. 1.16).

В качестве примера рассмотрим возможности определения иттрия с использованием n_K и n_{HK} молибденового анода (MoKa-линий) и тормозного фона n_S^T . На рис. 3.5 приведены экспериментальные графики $\eta_Y(n_S)$, полученные на спектрометре ФРС-2, а на рис. 3.6 – корреляция η_Y и n_S по теоретическим расчетам с использованием формул (2.28) и (2.90).

Как видно, только теоретическая зависимость $\eta_Y(n_{HK})$ – график I на рис. 3.6 – удовлетворяет условию (3.42), поскольку это прямая, проходящая практически через начало координат, а отношение η_Y/n_{HK} представляет ее угловой коэффициент, т.е. является величиной постоянной. Следовательно, аналитический параметр $R = n_Y/n_{HK} = \text{const} \cdot C_A$ при изменении состава наполнителя от самых легких порообразующих окислов CO_2 и V_2O_3 до самого тяжелого Fe_2O_3 (заметим, что η_Y уменьшается при этом более чем в 30 раз).

Экспериментальный график $\eta_Y(n_{HK})$ (рис. 3.5, а) также является прямой, но не проходящей через начало координат, что связано, видимо, с наличием в реальной величине n_{HK} постоянной составляющей. Поэтому простое отношение η_Y/n_{HK} будет зависеть от состава наполнителя. Если же учесть значение n_S^0 (точка пересечения прямой I с осью n_S на рис. 3.5, а), то угловой коэффициент прямой $\eta_Y/(n_{HK} - n_S^0) = \text{const}$ и аналитический параметр $R = n_Y/(n_{HK} - n_S^0) = \text{const} \cdot C_A$ также не зависит от состава наполнителя.

Таким образом, при линейном графике $\eta_A(n_S)$, вводя в рассеянное излучение постоянную поправку n_S^0 , можно исключить матричный эффект, а более общим, чем (3.42), условием применимости способа стандарта-рассеянного излучения при низких C_A будет условие

$$\frac{R}{C_A} = \frac{n_A}{C_A (n_S - n_S^0)} = \frac{\eta_A}{n_S - n_S^0} = \text{const}, \quad (3.43)$$

где $n_S^0 = \text{const}$ и определяется указанным выше способом.

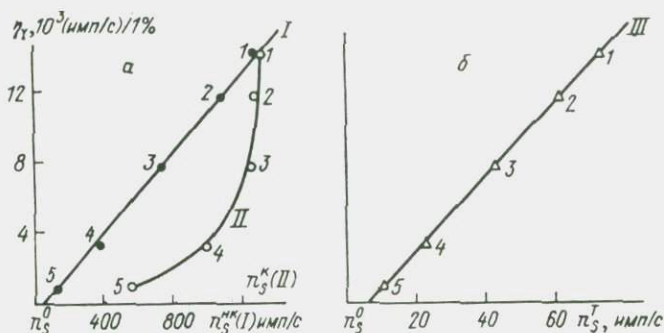


Рис. 3.5. Корреляция экспериментальных значений η_{γ} и n_S (при $C_{\gamma} = 0,1\%$) в различных наполнителях.

a – для некогерентно (I) и когерентно (II) рассеянного МоК α -излучения; *б* – для тормозного фона (III) при $\lambda_S = 0,083$ нм.

I – H_3BO_3 ; 2 – $0,67 \text{H}_3\text{BO}_3 + 0,33 \text{Al}_2\text{O}_3$; 3 – Al_2O_3 ; 4 – CaCO_3 ; 5 – Fe_2O_3 .

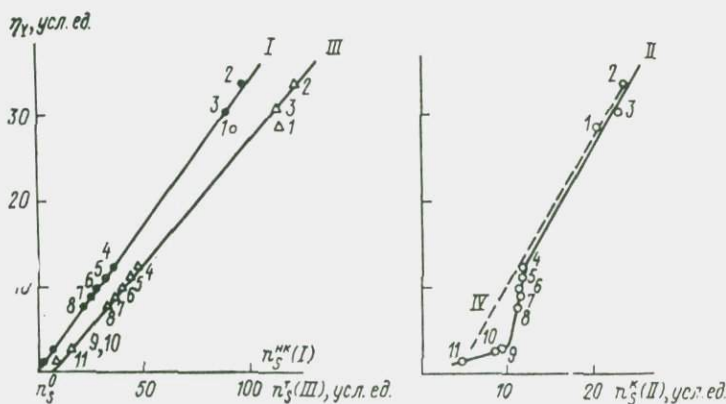


Рис. 3.6. Корреляция теоретических значений η_{γ} и n_S .

Обозначения кривых I–III те же, что на рис. 3.5. Состав наполнителей: 1 – H_2O , 2 – B_2O_3 , 3 – CO_2 , 4 – Na_2O , 5 – MgO , 6 – Al_2O_3 , 7 – SiO_2 , 8 – P_2O_5 , 9 – K_2O , 10 – CaO , 11 – Fe_2O_3 . Кривая IV рассчитана для различных соотношений B_2O_3 и Fe_2O_3 .

Исходя из этого условия, определяем, что n_k в качестве стандарта фона непригодно, так как графики $\eta_A(n_k)$ криволинейны как экспериментальный, так и теоретический (кривые II на рис. 3.5, *a* и 3.6, *б*).

Совершенно разный характер зависимостей $\eta_A(n_{\text{нк}})$ и $\eta_A(n_k)$ объясняется разными закономерностями некогерентного и когерентного

рассеяния. Определим теоретически отношение η_A/n_S , используя формулу (3.35), в которой $\gamma_A = 1$, и формулу (2.90). При монохроматическом возбуждении

$$\frac{\eta_A}{n_S} = \frac{K}{k_S n_1} \frac{\mu_{m1}/\sin \varphi + \mu_{mS}/\sin \psi}{\mu_{m1}/\sin \varphi + \mu_{mi}/\sin \psi} \frac{1}{d_m \sigma_1/d\Omega}. \quad (3.44)$$

Для рассматриваемого случая – анализ малых C_A тяжелого элемента в легких наполнителях (породообразующие окислы) – вторая дробь в (3.44) будет величиной постоянной, так как в любом наполнителе между коэффициентами ослабления будет одинаковое соотношение $\mu_{m1} : \mu_{ms} : \mu_{mi} \approx \lambda_1^3 : \lambda_S^3 : \lambda_i^3$. Следовательно,

$$\eta_A/n_S = \text{const} (d_m \sigma_1/d\Omega)^{-1}. \quad (3.45)$$

Используя (2.85), (2.82) и (2.91), получаем

$$\frac{d_m \sigma^{\text{нк}}}{d\Omega} = N_0 \frac{d_e \sigma^{\text{KNT}}}{d\Omega} \frac{Z}{A} (1 - e^{-sv}), \quad (3.46)$$

$$\frac{d_m \sigma^{\text{к}}}{d\Omega} = N_0 \frac{d_e \sigma^{\text{T}}}{d\Omega} \frac{Z}{A} [Z (e^{-g} + 0,12)^2], \quad (3.47)$$

где для рассматриваемых условий ($\theta = 90^\circ$ и $\lambda = 0,071$ нм – $\text{MoK}\alpha$) $v = 2,20 Z^{-2/3}$ и $g = 5,885 Z^{-1/3}$.

Так как для породообразующих элементов $Z/A = 0,5$, в (3.46) от Z зависит только выражение в круглых скобках, а в (3.47) – в квадратных. Если Z увеличивается от 6 (углерод) до 26 (железо), $d_m \sigma^{\text{к}}/d\Omega$ возрастает более чем в 20 раз, в то время как $d_m \sigma^{\text{нк}}/d\Omega$ уменьшается всего на 26 % (заметим, что μ_{mi} для $\text{MoK}\alpha$ -излучения в углероде составляет $0,584 \text{ см}^2/\text{г}$, а в железе – $37,8$, т.е. возрастает примерно в 65 раз).

Таким образом, даже для чистых породообразующих элементов $\eta_A/n_{\text{нк}}$ остается почти постоянной, что свидетельствует о том, что наилучшими линиями сравнения являются коротковолновые некогерентно рассеянные линии. Возможности $n_{\text{нк}}$ для анализа геологических проб были впервые показаны С.С. Лениным и И.В. Сериковым [18] и в настоящее время эта модификация способа стандарта-фона широко используется в отечественной и зарубежной практике.

Что касается когерентно рассеянного излучения, то при изменении состава наполнителя в широких пределах оно непригодно, во-первых, потому что $d_m \sigma^{\text{к}}/d\Omega$ при этом сильно меняется [формула (3.47)], во-вторых, его интенсивность зависит от кристаллической структуры образцов. Только в частных случаях, если наполнитель представляет собой смеси двух компонентов (например, B_2O_3 и Fe_2O_3 – штриховая кривая на рис. 3.6, б) в разных пропорциях при постоянстве их кристаллической структуры, будет наблюдаться прямолинейная зависимость $\eta_A(n_{\text{к}})$ и

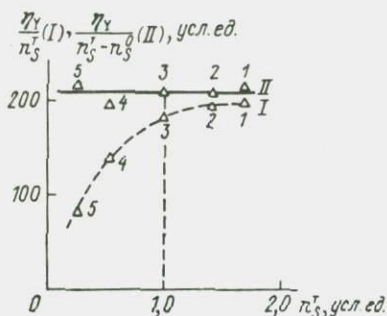


Рис. 3.7. Экспериментальная зависимость отношения удельной интенсивности $YK\alpha$ -линии к скорости счета тормозного фона n_S^T от n_S^T при $C_Y = 0,1\%$. I — в качестве стандарта использована n_S^T ; II — стандарт исправлен на значение n_S^0 .

можно ожидать компенсации матричного эффекта, что и было показано в некоторых работах.

Рассеянное на пробе тормозное излучение n_S^T , являющееся суммой $n_K + n_{нк}$, в коротковолновой области, где преобладает некогерентное рассеяние, может устранить матричный эффект. Об этом свидетельствует прямолинейность зависимостей η_A/n_S^T (прямые III на рис. 3.5 и 3.6). Здесь, однако, решающую роль играет n_S^0 , значительная даже на теоретических графиках. Ее учет позволяет устранить матричный эффект (прямая II на рис. 3.7), простое же отношение η_A/n_S^T зависит от состава наполнителя (кривая I, там же), причем эта зависимость аналогична графику поправок [21].

Если получен линейный экспериментальный график $\eta_A(n_S)$ и определена n_S^0 , можно приступить к анализу рядовых проб, в каждой из которых измеряются скорость счета на аналитической линии $n_{\lambda_i} = n_A + n_{\phi}$ и выбранное n_S , лучше всего, как уже говорилось, $n_{нк}$. После определения скорости счета "чистой" флуоресценции n_A содержание элемента A рассчитывается по формуле

$$C_A = K_{OC} \frac{n_A}{n_S - n_S^0}, \quad (3.48)$$

где $K_{OC} = C_A^{OC} (n_S^{OC} - n_S^0)/n_A^{OC}$ — коэффициент, определяемый по образцу сравнения.

Хотя способ стандарта-фона и относят к способам внутреннего стандарта [20, 21], как видно, для анализа необходим образец сравнения, поэтому формулу (3.48) можно представить в форме, свойственной способу внешнего стандарта:

$$C_A = \frac{n_A}{\eta_A^{OC}} \frac{n_S^{OC} - n_S^0}{n_S - n_S^0}. \quad (3.49)$$

Формула (3.48) справедлива при малых содержаниях определяемых элементов (0,1–1% в зависимости от состава матрицы), аналитические линии которых расположены в коротковолновой области. Наилучшие

результаты дает использование $n_{\text{нк}}$, расположенного с коротковолновой стороны от аналитической линии [18, 5].

При увеличении C_A на поглощающие свойства пробы начинает влиять определяемый элемент, в результате происходит избирательное поглощение первичного и рассеянного излучения, аналитическая линия поглощается слабее, при этом величина η_A уменьшается медленнее, чем $n_{\text{нк}}$. Тогда отношение $R_1 = \eta_A / (n_{\text{нк}} - n_S^0)$ начнет возрастать и условие (3.43) не будет выполняться.

Теоретические и экспериментальные исследования [5] показывают, что при высоких C_A величина R_1 линейно коррелирует с интенсивностью аналитической линии n_A , т.е. график $R_1(n_A)$ близок к прямой с уравнением

$$R_1 = \frac{\eta_A}{n_{\text{нк}} - n_S^0} = \frac{1}{K_{\text{OC}}} + bn_A, \quad (3.50)$$

где $b = \text{const}$, откуда, учитывая, что $\eta_A = n_A/C_A$, получаем формулу для расчета искомой концентрации

$$C_A = \frac{n_A}{n_{\text{нк}} - n_S^0} \frac{1}{(K_{\text{OC}})^{-1} + bn_A} \quad (3.51)$$

В этой формуле n_S^0 и K_{OC} — постоянные, определяемые по образцам сравнения с низкими C_A , как указано выше. Для вычисления постоянного коэффициента b нужно по пробам или стандартным образцам с высокими известными содержаниями C_A построить график $R_1(n_A)$; угловой коэффициент прямой, аппроксимирующей этот график, и является значением b . Введение поправки bn_A непосредственно в значение $n_{\text{нк}}$, как это предложено в работе [27], носит более формальный характер, так как с ростом C_A убывает не только $n_{\text{нк}}$, но и η_A , как уже говорилось.

Аналогичные эффекты избирательного поглощения возникают, если в пробах в значительных количествах присутствуют мешающие элементы с краями поглощения между аналитической линией и линией сравнения. Поскольку их влияние аналогично влиянию определяемого элемента, общая формула для анализа по способу стандарта-рассеянного излучения записывается так [5]:

$$C_A = \frac{n_A}{n_{\text{нк}} - n_S^0} \frac{1}{K_{\text{OC}}^{-1} + bn_A + \sum_M b_M n_M}, \quad (3.52)$$

где n_M — скорость счета линии мешающего элемента M (специально измеряется); b_M — соответствующий коэффициент, определяемый как угловой коэффициент графика $R_1(n_M)$, построенного по пробам с низкими известными значениями C_A и высокими значениями C_M .

Эта формула справедлива при любых содержаниях определяемого

и мешающего элементов. В работе [5] она апробирована на медных и никелевых рудах и продуктах переработки (C_A менялось от 0,06 до 80 %) и дала удовлетворительные результаты. Более подробно об этих измерениях будет сказано в разделе 4.2.

3.3.5. Способы калибровки

Все рассмотренные выше способы РСФА могут использоваться, когда измерены скорости счета только аналитической линии определяемого элемента (n_A) и линии сравнения (n_B или n_S), т.е. когда применяется простая аппаратура и анализ проводится на малое число элементов. Принципиально другие возможности появились с разработкой многоканальных и универсальных сканирующих спектрометров: во-первых, стал реальным почти полный анализ химического состава проб; во-вторых, появилась возможность для устранения матричного эффекта определять состав наполнителя и тем самым учитывать влияние каждого из элементов наполнителя на интенсивность флуоресценции определяемого элемента. Способы, основанные на использовании этих возможностей, получили название способов калибровки, так как для их реализации необходимо определение многих коэффициентов в уравнениях связи интенсивностей с содержаниями (калибровка уравнений). Предложено много различных модификаций этих способов, ниже рассматриваются лишь те, которые широко применяются для анализа геологических и геохимических проб.

Способ множественной регрессии является эмпирическим способом калибровки, в нем реализуется "феноменологический" принцип составления уравнений связи, заключающийся в следующем. Зависимость интенсивности аналитической линии n_A от содержания определяемого элемента C_A в общем случае является нелинейной (см. рис. 2.5), но на любом небольшом участке эта зависимость может быть аппроксимирована уравнением прямой в координатах C_A (n_A):

$$C_A = a_{0A} + a_A n_A, \quad (3.53)$$

где a_{0A} и a_A — постоянные для фиксированного состава наполнителя. Для увеличения диапазона, в котором действует уравнение связи C_A и n_A , учтем его нелинейность с помощью квадратичного члена:

$$C_A = a_{0A} + a_A n_A + b_A n_A^2, \quad (3.54)$$

где $b_A = \text{const}$.

Для учета влияния изменений состава наполнителя в это уравнение связи вводятся члены, пропорциональные первым и вторым степеням интенсивностей линий j -элементов, входящих в состав наполнителя, а также произведения этих интенсивностей на n_A . В общем виде эмпирическое уравнение связи n_A представляется так:

$$C_A = a_{0A} + \sum_{j=1}^L a_{jA} n_j + \sum_{j=1}^L b_{jA} n_j^2 + \sum_{j \neq A}^L d_{jA} n_j n_A. \quad (3.55)$$

Здесь суммирование ведется по всем L -элементам, составляющим пробу, а постоянные коэффициенты a_{jA} , b_{jA} и d_{jA} учитывают влияние всех j -элементов на зависимость $C_A(n_A)$.

В большинстве случаев нет необходимости учитывать все члены этого уравнения, так как это точность анализа не улучшает, но расчеты усложняет. Например, хорошие результаты дает часто применяемое уравнение Лукас–Туза [1, 21]:

$$C_A = a_{0A} + n_A \left(a_A + \sum_{j=1}^L a_{jA} n_j \right). \quad (3.56)$$

Для реализации уравнений (3.55) и (3.56), а также любой их модификации необходимо определение всех постоянных коэффициентов (a , b , d). Для этого подбирается массив образцов сравнения (обычно проб, близких по составу к анализируемому) с известными значениями C_A , в них производится измерение n_A и всех n_j , а затем путем статистической обработки (методом наименьших квадратов) определяются значения коэффициентов, т. е. составляется уравнение множественной регрессии (откуда и название способа). Число проб в градуировочном массиве должно быть не меньше числа определяемых коэффициентов. Поправки на фон в измеренные интенсивности не вводятся.

Способ множественной регрессии применим только при сравнительно небольших вариациях C_A и C_j (содержаний других элементов, кроме определяемого), в противном случае коэффициенты a , b , d меняются и нужна новая калибровка. Он используется для анализа сходных по составу продуктов (например, однотипных продуктов обогащения руд или определенного типа горных пород).

Другим недостатком описываемого способа является трудоемкость градуировки из-за необходимости измерения множества калибровочных образцов, а коэффициенты в уравнениях (3.55), (3.56) меняются не только при вариации состава анализируемых проб, но и при изменении режимов работы аппаратуры. Поэтому были разработаны другие, рассматриваемые ниже способы калибровки, в которых взаимные влияния элементов учитываются теоретически, что позволяет существенно сократить время на градуировку.

Способ фундаментальных параметров является наиболее универсальным способом РСФА. Сущность его состоит в использовании точных теоретических зависимостей n_A от C_A и C_j для расчета удельной интенсивности аналитической линии η_A [1].

Из формул (3.34), (3.35) и (3.24)

$$C_A = \frac{n_A}{\eta_A^{\text{OC}}} \frac{F_A}{F_A^{\text{OC}}} \frac{(1 + \gamma_A)}{(1 + \gamma_A^{\text{OC}})}. \quad (3.57)$$

Обозначив

$$C_{0A} = C_A^{\text{OC}} n_A / n_A^{\text{OC}}; \quad k_{1A} = F_A / F_A^{\text{OC}}; \quad k_{2A} = (1 + \gamma_A) / (1 + \gamma_A^{\text{OC}}), \quad (3.58)$$

истинное содержание C_A получим при умножении C_{0A} на коэффициенты k_{1A} и k_{2A} , учитывающие различие анализируемой пробы и ОС в матричном эффекте по прямому и вторичному возбуждению.

Если в пробе и ОС измерены интенсивности аналитических линий всех составляющих их элементов ($A, B, C, \dots, j, \dots, L$), можно выражения для их содержаний в пробе объединить в систему нелинейных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} C_A &= C_{0A} k_{1A} k_{2A}; \\ C_B &= C_{0B} k_{1B} k_{2B}; \\ C_C &= C_{0C} k_{1C} k_{2C}; \\ &\dots\dots\dots \\ C_j &= C_{0j} k_{1j} k_{2j}; \\ &\dots\dots\dots \\ C_L &= C_{0L} k_{1L} k_{2L}; \\ C_A + C_B + C_C + \dots + C_j + \dots + C_L &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (3.59)$$

Эта система из $L + 1$ уравнений с L неизвестными ($C_A, C_B, C_C, \dots, C_j, \dots, C_L$) решается методом итераций (последовательных приближений). Такая возможность возникает в связи с тем, что поправочные коэффициенты k_{1j} и k_{2j} для всех элементов являются функциями искомого содержания. Действительно, в выражения для F_A и γ_A кроме искомого содержания в явной форме входят величины $\mu_m = \sum_{j=A}^L C_j \mu_m^j$, что видно из (3.35).

При первой итерации (первом шаге приближения) коэффициенты k_{1j} и k_{2j} в (3.59) рассчитываются по значениям C_0 , определяемым по (3.58). Полученные при этом более правильные значения содержаний используются при второй итерации и т.д. Расчет ведется до тех пор, пока очередное n -приближение C_j^n не станет отличным от предыдущего C_j^{n-1} на значение, меньшее случайной погрешности σ_{Cj} определения C_j , т.е. до выполнения условия

$$|C_j^n - C_j^{n-1}| \leq \sigma_{Cj}. \quad (3.60)$$

Условие (3.60) устанавливается для каждого элемента отдельно с учетом реальной погрешности определения C_j .

Поскольку число уравнений в (3.59) на 1 больше, чем число определяемых элементов, содержание любого из элементов может прямо рассчитываться из последнего уравнения системы, без измерения его флуоресценции. При анализе горных пород, минералов, руд и продуктов их переработки так обычно определяется содержание кислорода.

В способе фундаментальных параметров поправочные коэффициенты

k_{1j} и k_{2j} рассчитываются по общим интегральным выражениям (2.67) и (2.71), в которых первичный спектр описывается формулой (2.63) [1] либо задается таблицей измеренных значений. Для расчетов разработана специальная программа [1], которая может быть реализована только на ЭВМ с большой оперативной памятью.

Для реализации способа фундаментальных параметров с ЭВМ малой мощности (например, М-6000 или СМ-1, которыми укомплектованы квантометры типа СРМ) разработан его упрощенный вариант [1, 29]: сначала вычисляется эффективная длина волны $\bar{\lambda}_1$ первичного спектра для каждого определяемого элемента в образце сравнения [формула (2.69)], а затем поправки k_{1j} и k_{2j} рассчитываются по формулам (2.28), (2.37) монохроматического возбуждения. Упрощенный вариант способа дает вполне удовлетворительные по точности результаты [1, 29] при определении породобразующих элементов в разнообразных горных породах.

Способ теоретических поправок основан на использовании приближенных уравнений связи искомого содержания с содержаниями других элементов. Коэффициенты в этих уравнениях отражают взаимные влияния элементов и могут быть выражены через их коэффициенты ослабления или через интенсивности их аналитических линий [21]. Наиболее широко используются формулы такого вида [43, 1]:

$$C_A = C_{\alpha A} \left[1 - \sum_j^L \alpha_{Aj}^{OC} (C_j - C_j^{OC}) \right], \quad (3.61)$$

где $\alpha_{Aj}^{OC} = \frac{1}{n_A^{OC}} \frac{\partial n_A^{OC}}{\partial C_j}$ — полный дифференциальный коэффициент влияния элемента j на интенсивность линии определяемого элемента в ОС.

Формула (3.61) может быть получена путем разложения в ряд Тейлора выражения (3.57) [15]. Она справедлива при достаточной близости состава проб и ОС (т.е. при $C_j \approx C_j^{OC}$). Могут быть использованы и другие модификации уравнения (3.61) [15].

На начальном этапе анализа по этому способу подбирается ОС с известными C_j , соответствующий анализируемым пробам, и рассчитываются все коэффициенты влияния. Для этого с помощью точных теоретических выражений, например (2.71), вычисляются n_j^{OC} — интенсивности аналитических линий всех элементов в ОС и их интенсивности n_j^{Δ} в образцах, отличающихся от ОС только содержанием влияющего элемента (в каждом из них меняется содержание только одного элемента, т.е. в нем $C_j = C_j^{OC} + \Delta C_j$). Полные дифференциальные коэффициенты влияния для каждого определяемого элемента рассчитываются по формуле

$$\alpha_{Aj} = 2(n_A^{OC} - n_A^{\Delta}) / [\Delta C_j (n_A^{OC} + n_A^{\Delta})]. \quad (3.62)$$

Значения α_{Aj} могут определяться путем статистической обработки экспериментальных данных [1], естественно, при этом способ выпадает из разряда теоретических.

Далее составляется система L уравнений вида (3.61), дополняемая уравнением $\sum C_j = 1$. После измерения всех n_j в анализируемой пробе и ОС с помощью этой системы, решаемой методом итераций, определяются содержания всех элементов в пробе.

На стадии теоретических расчетов коэффициентов a нужна ЭВМ с большой оперативной памятью; в дальнейшем можно пользоваться компьютерами, которыми комплектуются квантометры.

Способ теоретических поправок разработан для анализа материалов со слабо меняющимся составом, имеется опыт его применения для анализа горных пород.

3.3.6. Выбор способа анализа и аппаратуры

При организации рентгеноспектральной лаборатории или перед анализом новых объектов возникает вопрос о выборе аппаратуры и способа анализа, решение его диктуется комплексом условий, часто определяемых имеющимися возможностями, а не только оптимизацией решения. В любом случае, однако, необходимо учитывать многолетний опыт применения РСФА и современное его состояние, позволяющие сформулировать следующие основные рекомендации.

Для исследовательских лабораторий, когда круг определяемых элементов и состав анализируемых проб меняется в зависимости от поставленной задачи, а производительность анализа играет второстепенную роль, оптимальным решением является применение универсальных сканирующих спектрометров (например, типа VRA) или энергодисперсионных спектрометров с ППД высокого разрешения. Для реализации РСФА в этих условиях следует рекомендовать универсальные способы: фундаментальных параметров и теоретических поправок – для основных элементов (компонентов) пробы и способ стандарта-рассеянного излучения – при определении тяжелых и средних элементов ($Z > 26$), находящихся в микроколичествах. Показательным здесь представляется опыт фирмы "Филипс", разработавшей для своих последних спектрометров PW-1400 программное обеспечение, в котором основные породообразующие элементы ($Z \leq 26$) определяются по способу теоретических поправок [43], а более тяжелые – по способу стандарта-некогерентно рассеянного характеристического излучения анода.

В лабораториях, ведущих производственные анализы на определенный круг элементов, несомненные преимущества получают многоканальные спектрометры – квантометры, при этом анализ ведется различными способами калибровки (при анализе сходных продуктов – множественной регрессии и теоретических поправок, при большом многообразии состава проб – фундаментальных параметров). При необходимости определять ограниченное число тяжелых элементов в геологических и геохимических пробах следует рекомендовать анализаторы типа АРФ и компенсацию матричного эффекта по некогерентно рассеянным линиям анода [27].

Во всех случаях для арбитражных анализов, проводимых, например, в случае расхождений результатов РСФА с данными внешнего контроля

или при аттестации стандартных образцов, следует рекомендовать способы добавок и внутреннего стандарта при обязательной гомогенизации проб путем сплавления.

3.4. ОЦЕНКА ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ И ПРАВИЛЬНОСТИ РСФА

Точность анализов, проводимых в лаборатории, характеризуется воспроизводимостью и правильностью результатов. Для оценки этих характеристик проводится внутренний и внешний контроль.

При внутреннем контроле повторно анализируется часть рядовых проб (объем повторных измерений устанавливается проектом работ и зависит от имеющегося опыта: при рутинных анализах обычно 5–10%, в сложных и неутвержденных методиках должен быть больше), для чего производятся их шифровка и независимые определения по рабочей методике. Выборки для повторных анализов должны равномерно характеризовать все анализируемые продукты и классы содержаний определяемых элементов. После получения результатов по шифрованным пробам рассчитывается средняя квадратическая погрешность (стандартное отклонение) определений содержания элемента в каждом классе C_A :

$$\sigma_C = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (C_1 - C_2)^2}{2m}}, \quad (3.63)$$

где C_1 и C_2 – значения C_A по первому (рядовому) и повторному (контрольному) определению соответственно; m – число проконтролированных проб в данном классе содержаний (в пределах класса содержания не должны изменяться более чем в 5–10 раз).

Значение σ_C для определенного класса C_A может быть рассчитано по результатам большого числа анализов ($m > 10$) одной пробы:

$$\sigma_C = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (C_i - \bar{C})^2}{m - 1}}, \quad (3.64)$$

где C_i и \bar{C} – рядовое (i -е) и среднее значения C_A в пробе. Следует, однако, предпочесть первый способ оценки σ_C (парные измерения m проб); он более объективен и достоверен.

Кроме абсолютной случайной погрешности в каждом классе содержаний вычисляется относительная средняя квадратическая погрешность, %, называемая также относительным стандартным отклонением или коэффициентом вариации:

$$S = (\sigma_C / \bar{C}_A) \cdot 100, \quad (3.65)$$

где \bar{C}_A – среднее арифметическое значение C_A в проконтролированных пробах.

Как следует из формул, приведенных в разделе 3.2.3, σ_C и S зависят

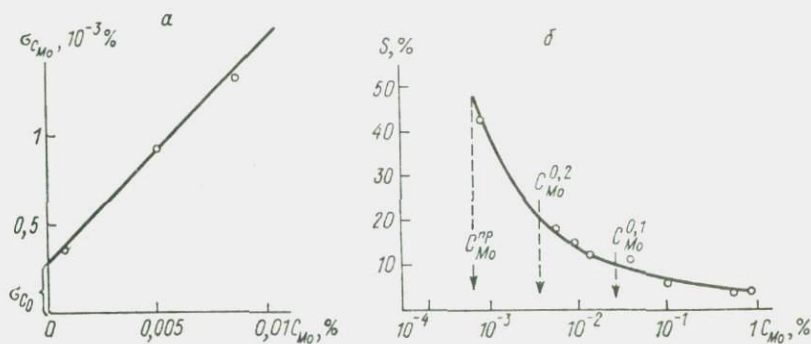


Рис. 3.8. Зависимость абсолютной (а) и относительной (б) квадратической ошибки РСФА от содержания молибдена в пробах.

Построено по табл. 23 из работы [21].

от состава наполнителя, поэтому, если состав наполнителей анализируемых проб сильно меняется, для каждого из них должны быть определены свои значения случайных погрешностей.

Случайные погрешности зависят также от C_A . В широком диапазоне изменений C_A абсолютная погрешность σ_C пропорциональна $\sqrt{C_A}$ [21]. При малых C_A , близких к C_A^{np} , зависимость $\sigma_C(C_A)$ обычно близка к прямой, имеющей уравнение

$$\sigma_C = \sigma_{C_0} + \delta C_A, \quad (3.66)$$

где σ_{C_0} — погрешность определения "нулевой" концентрации; δ — погрешность воспроизводимости для малых C_A , характеризующая наклон прямой. Составление уравнения (3.66) для конкретной методики имеет важное значение, так как с ним связано практическое определение C_A^{np} .

На рис. 3.8 приведены графики $\sigma_C(C_A)$ и $S(C_A)$, построенные по данным табл. 23 из работы [21], характеризующие воспроизводимость рентгеноспектральных определений молибдена в рудах и вмещающих породах. Поскольку содержание молибдена C_{Mo} в пробах менялось более чем на 3 порядка (от 0,0008 до 0,91%), график $\sigma_C(C_A)$ построен только для $C_{Mo} < 0,01\%$ (рис. 3.8, а), а для графика $S(C_A)$ использован логарифмический масштаб (рис. 3.8, б).

Как видно из рис. 3.8, а, для данной методики $\sigma_{C_0} = 0,00025\%$ Mo, следовательно, в соответствии с определением $C_A^{np} = 3\sigma_{C_0} = 0,00075\%$.

Относительную погрешность определения этого содержания получим, поделив (3.66) на C_A^{np} :

$$S_{np} = 1/3 + \delta. \quad (3.67)$$

Таким образом, коэффициент вариации предела обнаружения по критерию 3σ больше 1/3 (33%) на значение ошибки воспроизводимости δ для малых C_A . В рассматриваемом примере $\delta = 0,125$ (12,5%), поэтому

$C_{Mo}^{пр}$ определяется с относительной ошибкой $\sim 46\%$, что видно из рис. 3.8, б.

График $S(C_A)$ нужен также для оценки еще одной характеристики методики — предела определения, который представляет минимальное содержание, определяемое с некоторой заданной ошибкой воспроизводимости. Для рассматриваемого примера (см. рис. 3.8, б) предел определения с относительной погрешностью 10% ($0,1$) составляет $C_{Mo}^{0,1} = 0,028\% Mo$, с погрешностью 20% — $C_{Mo}^{0,2} = 0,004\% Mo$. Эта характеристика используется сравнительно редко, так как редко ставится аналитическая задача со строго фиксированной воспроизводимостью, кроме того, между пределами обнаружения и определения существует связь.

Случайные погрешности, рассчитанные по формулам (3.63)–(3.65), характеризуют воспроизводимость применяемой методики РСФА. Другим показателем точности анализа является правильность, т.е. соответствие получаемых результатов истинным содержаниям.

Лучшим способом оценки правильности является внешний контроль некоторой части проб в арбитражной лаборатории. Принято считать, что контролирующим методом должен быть классический химический анализ, но на современном этапе это может быть и любой физический метод анализа с гарантированной правильностью. Однако если такой возможности нет, для оценки правильности анализируются аттестованные СО или специально приготовленные пробы; неперенным условием такого внутреннего контроля правильности является соответствие контрольных образцов анализируемым пробам по составу наполнителя, диапазону определяемых содержаний, физическому состоянию, крупности частиц и т.д. Другим способом оценки правильности внутри лаборатории может быть анализ части проб по способам добавки или внутреннего стандарта при очень тщательном его исполнении (гомогенизация проб и др.)

Правильность анализа оценивается путем сопоставления контролируемых значений содержаний C_{Ai} и результатов арбитражного анализа или номинальных значений C_A в контрольных препаратах \bar{C}_A по группе из m проб. Показателем правильности является отличие от нуля средней разности $C_{Ai} - \bar{C}_A$:

$$\bar{d} = \sum_{i=1}^m (C_{Ai} - \bar{C}_A) / m. \quad (3.68)$$

Значимость отклонения величины \bar{d} от нуля оценивается с помощью t -критерия Стьюдента [21]:

$$t = |\bar{d}| \sqrt{m} / s_d, \quad (3.69)$$

где

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (C_{Ai} - \bar{C}_A)^2 - [\sum_{i=1}^m (C_{Ai} - \bar{C}_A)]^2 / m}{m - 1}}$$

Рассчитанное по (3.69) значение t сравнивается с табличным t_T для уровня значимости $\alpha = 0,05$ (5%), чаще всего, и числа степеней свободы

$f = m - 1$. При $t < t_T$ РСФА считается правильным, в противном случае выясняются причины систематических ошибок и проводится их устранение.

Если содержания определяемого элемента в рассматриваемой группе проб меняются более чем в 5 раз, в формулах (3.68) и (3.69) вместо абсолютных расхождений $C_{Ai} - \bar{C}_A$ используются относительные $(C_{Ai} - \bar{C}_A) / \bar{C}_A$.

РСФА с доказанной правильностью и приемлемым уровнем случайных ошибок может использоваться для решения любых геохимических и геологоразведочных задач, вплоть до подсчета запасов месторождений.

ПРИМЕНЕНИЕ РСФА

В современной аналитической практике РСФА является одним из наиболее распространенных методов, решающих разнообразные производственные и исследовательские задачи. Благодаря универсальности, экспрессности и экономичности его применение в геологических и геохимических исследованиях стало повседневным и продолжает расширяться.

4.1. АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОБ

Возможности РСФА при решении геохимических задач определяются соотношением пределов обнаружения различных элементов $C_A^{пр}$ и их кларков.

Как видно из формулы (3.30), величина $C_A^{пр}$, называемая также порогом чувствительности, зависит от удельной интенсивности аналитической линии в пробе η_A и реального фона n_ϕ , а следовательно, от состава наполнителя пробы. В легком наполнителе, обладающем слабыми поглощающими свойствами (низкими значениями μ_m), значения η_A и n_ϕ значительно больше, чем в тяжелом, поэтому значения $C_A^{пр}$ при анализе легких проб (углей, углистых пород, водных растворов) примерно на порядок меньше, чем при анализе проб, обогащенных железом или другими рудными элементами.

Возможности РСФА геохимических проб с использованием универсального кристалл-дифракционного спектрометра иллюстрируются на рис. 4.1 [28]. На кривых зависимости $C_A^{пр}$ от Z_A для обоих наполнителей выделяются два участка с четкими минимумами посередине: первый ($Z_A < 45$) относится к легким и средним элементам периодической таблицы, которые всегда определяются по K -серии, поскольку их L -серия отсутствует или чрезвычайно слаба, и второй ($Z > 60$), – к тяжелым элементам, для анализа которых используются линии L -серии, так как для эффективного возбуждения их K -серии необходимы высокие напряжения на трубке (> 100 кВ) и при этом контрастность линий невелика из-за высокого фона, обусловленного интенсивным некогерентным рассеянием первичного излучения на пробе. Минимумы $C_A^{пр}$ (максимумы чувствительности) на этих участках относятся к элементам, имеющим края поглощения, которые наиболее эффективно возбуждаются ($\lambda_q^A = 0.05 \div 0.2$ нм) при напряжениях на трубке 40–80 кВ. Между этими

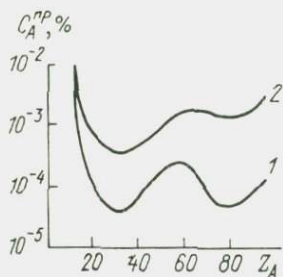


Рис. 4.1. Пределы обнаружения различных элементов на кристалл-дифракционном спектрометре ($t = 100$ с) для легкого (1) и тяжелого (2) наполнителей [28].

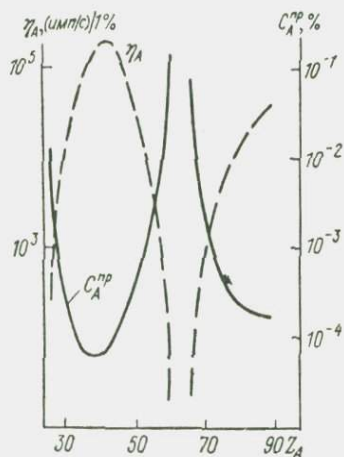


Рис. 4.2. Пределы обнаружения C_A^{np} и удельные интенсивности η_A при определении различных элементов на анализаторе АРФ-4М [14] (наполнитель MgO).

зонами находятся элементы ($Z_A = 45 \div 60$), которые могут определяться как по K -, так и по L -серии, причем с примерно одинаковой чувствительностью, значение C_A^{np} здесь возрастает (чувствительность определений падает) вследствие неблагоприятных условий возбуждения K -серии и одновременного возрастания фона, а при использовании L -линий – из-за низкого выхода флуоресценции L -серии. Резкое ухудшение предела обнаружения легких элементов ($Z < 20$) обусловлено низким выходом флуоресценции их K -серии ($\omega_K < 0,1$) и неблагоприятными условиями регистрации мягких квантов.

Рассмотренные кривые C_A^{np} (см. рис. 4.1) являются усредненными, так как они несколько меняются в зависимости от материала анода. Кроме того, при их построении не учтены влияния мешающих элементов и инструментальные погрешности, которые всегда ухудшают порог чувствительности. Многолетний опыт применения РСФА в геохимических исследованиях показывает, что следующие элементы могут быть количественно определены РСФА в большинстве проб [46]: Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce. Другую группу элементов составляют F, P, S, Cl, V, Co, Ge, As, Mo, Sn, Pr, Nd, Sm, Cs, W, Pb, Th, U, кларки и средние содержания которых в геохимических пробах близки к их пределам обнаружения. Анализ на остальные элементы, доступные РСФА ($Z > 8$), возможен только при их рудных концентрациях.

Поскольку геохимические пробы анализируются в основном на микроэлементы ($C_A < 0,1\%$), основная аналитическая ситуация представ-

ляет задачу определения малой концентрации тяжелого элемента в легком наполнителе. В таких условиях оптимальным является способ стандарта-некогерентно рассеянного излучения. Для реализации такого анализа были разработаны и выпущены большой серией анализаторы типа АРФ (см. раздел 1.2), которые широко применяются во многих производственных и исследовательских лабораториях, где на них ежегодно выполняются миллионы элементоопределений. По такой же методике [27] чаще всего анализируются геохимические пробы и на других приборах.

Аналитические возможности приборов типа АРФ [14] видны из графиков $C_A^{pp}(Z_A)$ (рис. 4.2) для легкого наполнителя (MgO). Наилучшие условия анализа достигаются для элементов с $Z_A = 30 \div 45$ по К-серии и $Z_A > 80$ по L-серии, что обусловлено оптимальными условиями возбуждения аналитических линий — максимумами удельной интенсивности η_A . В реальных условиях значение C_A^{pp} несколько больше приведенных значений из-за влияния аппаратурных погрешностей, но в основном из-за более тяжелых, чем использованный (MgO), наполнителей проб.

Пример успешного применения этой методики РСФА — исследование танталоносности редкометалльных гранитоидов [32]. Объектом исследования послужил один из хорошо изученных массивов апогранитов Восточной Сибири, который был опробован с учетом проявленной здесь зональности, соответствующей классической схеме процесса метасоматоза. В 286 пробах гранитов и апогранитов, равномерно характеризующих всю принятую генетическую схему, было проведено рентгеноспектральное определение рублидия и тантала. РСФА проводился на коротковолновом спектрометре ФРС-2 по способу стандарта-некогерентно рассеянного $MoK\alpha$ -излучения рентгеновской трубки БХВ-6, в качестве аналитических были использованы $RbK\alpha_1$ - и $TaL\beta_1$ -линии. Предел обнаружения рублидия составил $5 \cdot 10^{-4} \% = 5 \text{ г/т}$ ($t = 100 \text{ с}$), тантала — $1 \cdot 10^{-3} \% = 10 \text{ г/т}$ ($t = 400 \text{ с}$). Несколько проб с содержанием тантала меньше 10 г/т анализировались многократно, что позволило определить и более низкие его концентрации.

По результатам РСФА была установлена четкая количественная связь содержаний Ta_2O_5 и Rb_2O (рис. 4.3) с коэффициентом корреляции 0,91. По уровням взаимной концентрации этих элементов породы различного состава и пространственного положения однозначно выделяются в ряд полей ($0-IХ$), последовательность расположения которых на графике точно соответствует зональности изучаемого интрузива. Как видно, увеличение содержаний тантала, являющегося основным рудным элементом, и сопутствующего рублидия соответствует закономерному падению температуры, что, безусловно, отражает определенную направленность образования гранитоидов. Обобщение материалов по другим известным массивам апогранитов СССР (Забайкалье, Северо-Восток, Северный и Южный Тянь-Шань, Казахстан), а также Чехословакии и Монголии подтверждает универсальность установленной зависимости [32].

Тесная связь тантала и рублидия позволяет использовать содержания рублидия как критерий танталоносности редкометалльных гранитоидов, а для апогранитов, в которых коэффициент корреляции тантала и рубли-

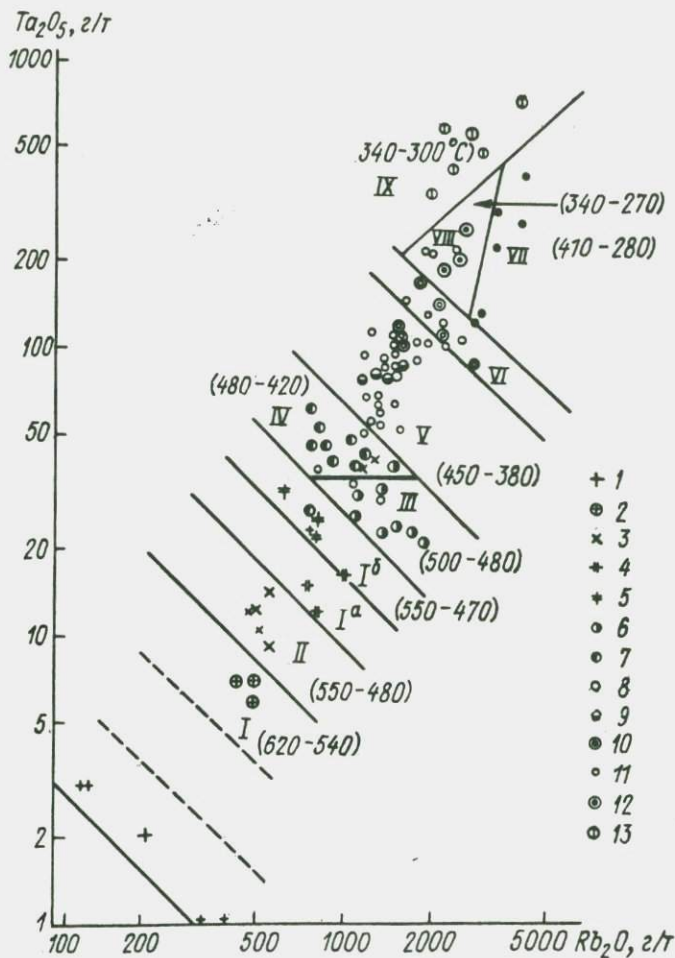


Рис. 4.3. Соотношение содержаний Ta_2O_5 и Rb_2O в гранитах и апогранитах интрузива.

1-13 — разновидности гранитоидов [32]. В скобках — температуры формирования апогранитов, °C.

для составляет 0,98, возможна даже количественная оценка содержаний тантала по рубидию. Для определения последнего может быть использован рентгенофлуоресцентный радиоизотопный (рентгенорадиометрический) метод в коренном залегании, поскольку содержания рубидия обычно превышают 500 г/т (см. рис. 4.3).

Рентгенофлуоресцентный метод все шире применяется в геохимии [46], особенно следует отметить роль рентгенорадиометрического мето-

да, применяемого в коренном залегании. Это ставит геохимические поиски и картирование на совершенно новый уровень, позволяя проводить выделение и экспрессную оценку геохимических аномалий непосредственно в поле [11], на земной поверхности, а также исследование состава поверхности Луны [22], Марса [40] и Венеры [31].

4.2. АНАЛИЗ РУД

РСФА можно исследовать руды всех металлов, за исключением золота и платиноидов, для которых кондиционные (минимальные промышленные) концентрации ниже пределов их обнаружения, а также лития, бериллия и бора, которые рентгеноспектральным методом пока не определяются.

В аналитическом плане анализ руд может быть задачей различной сложности. В самых простых ситуациях руда одного металла может иметь постоянный по составу наполнитель из легких породообразующих элементов и небольшой диапазон содержаний полезного компонента. Тогда для анализа достаточны самые простые средства: одноканальный анализатор любого типа и несколько аттестованных образцов сравнения определяемого элемента с тем же составом наполнителя, а для массовых определений применим простой способ внешнего стандарта.

При анализе комплексных руд, например полиметаллических сульфидных, необходимо определять несколько рудных элементов, а также измерять содержания других элементов, влияющих на качество руды (например, серы) и формирующих матричный эффект. В этом случае нужны многоканальный спектрометр, большой массив проб для калибровки методики и ЭВМ для расчета содержаний. При небольшом числе рудных элементов можно рекомендовать анализаторы типа АРФ и БАРС или квантометры КРАБ.

Для анализа сложных руд и продуктов их переработки широкое применение нашли квантометры СРМ (КРФ), укомплектованные ЭВМ М-6000 или СМ-1. Чаще всего расчет содержаний ведется по уравнениям множественной регрессии, которые калибруются по пробам того же продукта с известными по химическому анализу концентрациями. Такими аналитическими комплексами оборудованы многие горнодобывающие и горноперерабатывающие предприятия. Что касается лабораторий геологических экспедиций, то здесь основной объем РСФА рудных объектов выполняется с помощью анализаторов АРФ по способу стандарта-рассеянного излучения. При содержаниях рудных элементов до 1 % это делается точно так же, как и при анализах геохимических проб, при более высоких концентрациях необходимо учитывать эффекты избирательного поглощения и возбуждения линий и расчет вести по более универсальным формулам.

Возможность распространения способа стандарта-рассеянного излучения на высокие концентрации рудных элементов иллюстрируется следующим примером. В работе [5] анализировались продукты переработки медно-никелевых руд с содержаниями рудных элементов (Cu и Ni) от 0,06 до 80 %; для их определения на квантометре КРФ-17 были измерены

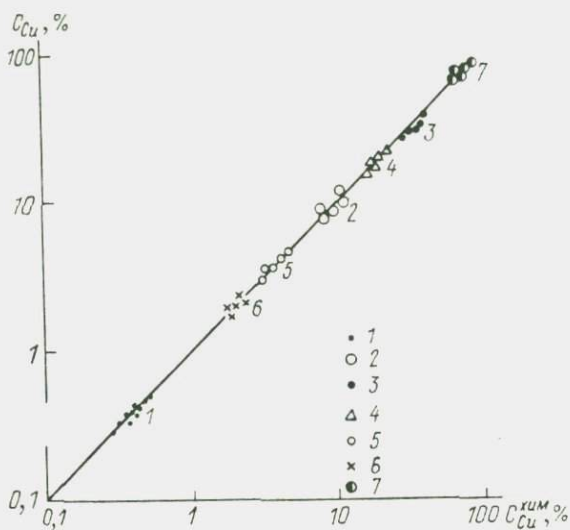


Рис. 4.4. Сопоставление результатов рентгеноспектральных определений меди в разнообразных продуктах переработки руд с данными химического анализа.

1 – шлак; 2 – штейн; 3 – файнштейн; 4 – магнитная фракция; 5 – закись никеля; 6 – никелевый концентрат; 7 – медный концентрат.

аналитические линии $\text{CuK}\alpha$ и $\text{NiK}\alpha$, а для компенсации матричного эффекта – некогерентно рассеянные $\text{PdK}\alpha$ -линии анода рентгеновской трубки БХВ-7. Заметим, что медь и никель в способе стандарта-фона являются взаимно мешающими элементами, так как их края поглощения располагаются между аналитическими линиями и линией сравнения. В таких условиях только универсальная формула (3.52) может исключить матричный эффект. По результатам измерений 40 проб разнообразных продуктов в ней эмпирически были найдены коэффициенты n_S^0 , K_{OC}^{-1} , b_{Cu} , b_{Ni} и для всего диапазона определяемых концентраций определена единая расчетная формула. Для меди уравнение записалось так:

$$C_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{CuK}\alpha}}{n_{\text{нк}} - 10} \frac{1}{2,40 + 0,22 n_{\text{CuK}\alpha} + 0,26 n_{\text{NiK}\alpha}}, \quad (4.1)$$

где $n_{\text{нк}}$ – некогерентно рассеянные $\text{PdK}\alpha$ -линии, имп/с; $n_{\text{CuK}\alpha}$ и $n_{\text{NiK}\alpha}$ – относительные скорости счета аналитических линий.

Расчеты по этой формуле хорошо совпадают с результатами химического анализа (рис. 4.4) во всем диапазоне. Такие определения имеют несомненные преимущества перед обычно применяемым способом множественной регрессии, в котором каждый продукт анализируется по своему уравнению, а для определения коэффициентов в каждом уравнении необходима длительная калибровка.

4.3. СИЛИКАТНЫЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Определение петрогенных элементов во всех отношениях является самой сложной аналитической задачей. В техническом плане трудности происходят из необходимости регистрировать очень мягкое характеристическое излучение легких элементов (для $K\alpha$ -линии натрия, например, $E = 1,041$ кэВ), имеющих очень низкий выход флуоресценции. Это требует вакуумирования камеры образцов и установки очень тонких входных окон на детекторы, а также идеальной гомогенизации исследуемых проб, которая может быть достигнута только путем сплавления. Методические сложности обусловлены сильно проявленными эффектами селективного поглощения и возбуждения, вызывающими соответствующие межэлементные влияния и сложные зависимости интенсивностей от содержаний. Технические трудности преодолены созданием многоканальных спектрометров с фиксированными каналами (квантометров) и универсальных сканирующих спектрометров, методические — разработкой универсальных способов калибровки и соответствующего матобеспечения.

Способ фундаментальных параметров для силикативного анализа применяется как в оригинальном варианте, когда теоретические интенсивности рассчитываются по общим интегральным выражениям (2.103) [1], так и в упрощенном варианте [1, 29], когда при расчете используются формулы монохроматического возбуждения и эффективная длина волны $\tilde{\lambda}_1$. Для массовых определений применяется только упрощенный способ [29], так как он может быть реализован с ЭВМ, которыми комплектуются серийные квантометры. Для анализа горных пород всех типов может быть использован всего один образец сравнения (в работе [29] стандарт СГД-1 — габбро эссекситовое), при этом относительные погрешности в расчетах поправок k_{1A} и k_{2A} на поглощение и возбуждение не превышают 0,5%. Измерения проводились на квантометрах КРФ-18 с ЭВМ М-6000 и СРМ-18 с ЭВМ СМ-1. Для повышения точности анализа вводились поправки на аппаратурные нестабильности, а фон рассчитывался по формуле (3.16) [9]. Проверка методики на аттестованных стандартных образцах горных пород показывает, что она удовлетворяет требованиям к методам полных силикатных анализов II категории (по классификации Научного совета по аналитическим методам Мингео СССР).

Способ теоретических поправок был применен [30] для анализа самых разнообразных горных пород (гранитов, трахитов, базальтов, дацитов, кимберлитов, глауконитовых и других песчаников, известняков и др.) и минералов (гранатов, оливинов, нефелинов, пироксенов). Измерения проводились на 28-канальном квантометре РВ-1600 фирмы "Филипс". Для определения полных дифференциальных коэффициентов влияния a_{ij} были использованы 36 аттестованных стандартных образцов горных пород и минералов (19 из них имеют международную аттестацию). В результате [30] определения 16 компонентов (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , V , Cr , MnO , FeO , Rb , Sr , Zr , Ba) по воспроизводимости и правильности соответствуют требованиям инструкции Совета.

Интересный опыт учета матричных эффектов поправками на поглощение только аналитической линии описан в работе [33]. Для определения

9 элементов (Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe) в различных горных породах применялся квантометр КРФ-11, содержания рассчитывались по формуле (3.38), употребляемой в способе внешнего стандарта (использовался метод итераций), в качестве образца сравнения использовался стандарт СГД-1А. Результаты сравнивались с расчетами по способу фундаментальных параметров, а также с содержаниями, уточненными с помощью квадратичного уравнения по данным химического анализа. В.А. Симаков [33] утверждает, что усложнение расчетов содержаний не улучшает, а в некоторых случаях даже ухудшает точность определений. Поскольку существуют различные мнения относительно методики силикатного РСФА, по-видимому, целесообразно сравнить все применяемые способы на одном большом массиве проб, хотя из общих теоретических соображений предпочтение хочется отдать способу фундаментальных параметров.

В настоящее время во многих рентгеноспектральных лабораториях силикатный РСФА внедрен в производство взамен традиционного химического, поскольку он значительно производительнее и дешевле. Его результаты широко используются при петрологических исследованиях.

4.4. ПРИМЕНЕНИЕ РСФА В ДРУГИХ ОБЛАСТЯХ

РСФА широко применяется также в горнодобывающей и цементной промышленности, металлургии, при экологических исследованиях и т.п.

При добыче и переработке минерального сырья РСФА применяется на всех стадиях технологического процесса: от эксплуатационной разведки до завершающих этапов процесса обогащения руд. Его использование позволяет создать автоматические системы аналитического контроля (АСАК) и оптимизировать весь технологический процесс. Особенно широко РСФА внедрен на обогатительных фабриках [21]. В последние годы анализ ведется непосредственно в потоках пульпы, а измерения сразу же обрабатываются на ЭВМ, расчет содержаний ведется по способам внешнего стандарта, стандарта-рассеянного излучения или множественной регрессии.

Преимущества применения способа стандарта-рассеянного излучения для анализа пульп полиметаллических руд показаны в работе [25]. Результаты определений Zn, Cu, Pb, Fe в 101 пробе пульпы отвальных хвостов и хвостов цинковой флотации, рассчитанные по единым для обоих продуктов формулам, аналогичным (3.52), лучше совпадают с химическим анализом, чем определения по способу множественной регрессии, полученные по индивидуальному для каждого продукта уравнениям, причем в некоторых случаях (по свинцу) расхождение уменьшается в 2–8 раз.

На горнодобывающих предприятиях РСФА дает большой экономический эффект, так как с его применением повышается извлечение ценных компонентов и качество концентратов, уменьшается расход флотореагентов, снижаются затраты на аналитические работы.

Продукты металлургического производства являются удобными объектами для РСФА: они обычно гомогенны, а содержания определяемых элементов достаточно высоки. Это и объясняет его широкое исполь-

зование в металлургии [21]. Задачей рентгеноспектрального анализа является определение основных элементов и элементов-примесей, от которых зависит качество продукции, она решается с помощью многоканальных спектрометров и ЭВМ. Для анализа применяются разнообразные способы калибровки. Объектами анализа являются стали, различные сплавы, штейны, шлаки, продукты глиноземного производства и другие материалы. В результате применения РСФА улучшается технология производства и значительно сокращаются затраты на аналитические работы.

В цементной промышленности основными задачами РСФА являются определение состава исходного сырья и промежуточных продуктов, что позволяет регулировать процесс изготовления цемента, а также аттестация готовой продукции. Анализ чаще всего проводится по отобраным пробам, которые гомогенизируются путем сплавления и измеряются на специальных квантометрах КРФ-1Б и его модернизированной модификации СРМ-20; обработка результатов ведется по способу внешнего стандарта или одному из способов калибровки. Для экспрессного анализа цемента на потоке разработан анализатор БАРС-5. В настоящее время РСФА является основным на большинстве цементных заводов.

Среди экологических проблем одной из главных является загрязнение окружающей среды промышленными отходами и другими продуктами жизнедеятельности человека. Для контроля уровня загрязнения воздуха, воды, почв и биологических объектов часто применяется среди многих аналитических методов и РСФА. Достаточно высокая чувствительность метода позволяет анализировать почвы, промышленные отходы, донные осадки водоемов вблизи городов и промышленных предприятий, биологические продукты, а также бумажные фильтры, на которых собрана атмосферная пыль. В последнем случае исследуемое вещество располагается на фильтре тонким слоем, поэтому применяется простой способ внешнего стандарта, во всех остальных — способ стандарта-рассеяного излучения, так как определяются обычно малые концентрации тяжелых токсичных элементов (Zn, Pb, Cd, Sr и др.) в легком наполнителе, которые характеризуют техногенное загрязнение. Кроме того, исследуется загрязненность водной среды, для этого пробы воды выпариваются или производится осаждение определяемых компонентов с различными соосадителями, электрохимическое осаждение, экстракция с помощью ионообменных смол (в последнем случае коэффициент обогащения доходит до 20 000 [21]).

Богатый опыт использования РСФА имеется и в других областях [21]: при исследовании состава нефти, бензина, смазочных масел, хлопчатобумажных тканей и полимерных материалов, изучении биологических объектов, установлении подлинности произведений искусства и др.

Этот список применений РСФА, очевидно неполный, характеризует весьма широкие аналитические возможности метода, с развитием техники и методики он будет расширяться и в дальнейшем.

Несомненно расширится применение РСФА и в геологических науках. Это будет происходить по мере увеличения выпуска и совершенствования рентгеноспектральной аппаратуры и повышения квалификации кадров рентгеноспектральных лабораторий.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Энергия возбуждения E_K и отдача флуоресценции ω_K K -уровня, доля K -уровня в фотопоглощении r_K и длины волн K -края и интенсивных линий K -серии [48, К8]

Элемент	E_K , кэВ	ω_K	$r_K = \frac{S_K^{-1}}{S_K}$	λ_K , нм	λ_i , нм		
					$K\beta_1$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$
8O	0,532	0,0083	0,949	2,332		2,362	
9F	0,689	0,013	0,943	1,800		1,832	
11Na	1,072	0,023	0,932	1,1569	1,1578	1,191	
12Mg	1,303	0,030	0,928	0,9512	0,9521	0,989	
13Al	1,560	0,039	0,924	0,7948	0,7960	0,8339	0,8342
14Si	1,840	0,050	0,919	0,6738	0,6753	0,7125	0,6128
15P	2,144	0,063	0,915	0,5784	0,5796	0,6157	0,6160
16S	2,470	0,068	0,912	0,5018	0,5032	0,5372	0,5375
17Cl	2,820	0,097	0,908	0,4397	0,4403	0,4728	0,4731
18Ar	3,203	0,118	0,905	0,3871	0,3886	0,4192	0,4195
19K	3,608	0,140	0,901	0,3436	0,3454	0,3741	0,3745
20Ca	4,038	0,136	0,897	0,3070	0,3090	0,3358	0,3362
22Ti	4,965	0,214	0,891	0,2497	0,2513	0,2749	0,2752
23V	5,464	0,243	0,888	0,2269	0,2284	0,2504	0,2507
24Cr	5,989	0,275	0,886	0,2070	0,2085	0,2290	0,2294
26Mn	6,538	0,308	0,882	0,1869	0,1910	0,2120	0,2106
26Fe	7,111	0,340	0,880	0,1743	0,1757	0,1936	0,1940
27Co	7,710	0,373	0,877	0,1608	0,1621	0,1789	0,1793
28Ni	8,332	0,406	0,875	0,1488	0,1500	0,1658	0,1662
29Cu	8,980	0,440	0,872	0,1381	0,1392	0,1541	0,1544
30Zn	9,661	0,474	0,870	0,1283	0,1295	0,1435	0,1439
32Ge	11,104	0,535	0,865	0,1117	0,1129	0,1254	0,1258
33As	11,865	0,562	0,862	0,1045	0,1057	0,1176	0,1180
35Br	13,470	0,618	0,859	0,0920	0,0933	0,1040	0,1044
37Rb	15,202	0,667	0,855	0,0816	0,0829	0,0926	0,0930
38Sr	16,107	0,690	0,853	0,0770	0,0783	0,0875	0,0879
39Y	17,038	0,710	0,851	0,0728	0,0741	0,0829	0,0833
40Zr	17,999	0,730	0,849	0,0689	0,0702	0,0786	0,0790
41Nb	18,987	0,747	0,847	0,0653	0,0666	0,0746	0,0750
42Mo	20,004	0,765	0,846	0,0620	0,0632	0,0709	0,0714
45Rh	23,220	0,808	0,841	0,0534	0,0546	0,0613	0,0618
46Pd	24,348	0,820	0,839	0,0509	0,0521	0,0585	0,0590
47Ag	25,516	0,831	0,838	0,0486	0,0497	0,0559	0,0564
48Cd	26,716	0,843	0,836	0,0464	0,0475	0,0535	0,0539
50Sn	29,195	0,862	0,833	0,0425	0,0435	0,0491	0,0495
53I	33,166	0,884	0,829	0,0374	0,0384	0,0433	0,0438
56Ba	37,452	0,902	0,824	0,0331	0,0340	0,0385	0,0390

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Длины волн L -краев поглощения [8] и отдача флуоресценции L -подуровней [48]

Элемент	λ_{L1}	λ_{L2}	λ_{L3}	ω_{L1}	ω_{L2}	ω_{L3}
42Mo	0,4304	0,4719	0,4913	0,010	0,034	0,037
45Rh	0,3629	0,3942	0,4130	0,013	0,043	0,046
46Pd	0,3437	0,3723	0,3907	0,014	0,047	0,049
47Ag	0,3256	0,3516	0,3700	0,016	0,051	0,052
50Sn	0,2777	0,2982	0,3156	0,037	0,065	0,064
56Ba	0,2068	0,2205	0,2363	0,052	0,096	0,097
57La	0,1978	0,2105	0,2261	0,055	0,103	0,104
58Ce	0,1893	0,2012	0,2166	0,058	0,110	0,111
65Tb	0,1422	0,1502	0,1650	0,083	0,167	0,164
73Ta	0,1061	0,1114	0,1255	0,137	0,258	0,243
74W	0,1025	0,1075	0,1216	0,147	0,270	0,255
78Pt	0,0893	0,0934	0,1072	0,114	0,321	0,306
79Au	0,0864	0,0903	0,1040	0,107	0,334	0,320
80Hg	0,0835	0,0872	0,1009	0,107	0,347	0,333
82Pb	0,0782	0,0815	0,0951	0,112	0,373	0,360
83Bi	0,0757	0,0789	0,0923	0,117	0,387	0,373
90Th	0,0606	0,0630	0,0761	0,161	0,479	0,463
92U	0,0570	0,0592	0,0722	0,176	0,467	0,489

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Длины волн интенсивных линий L -серии, нм [8]

Элемент	$L\beta_4$	$L\beta_3$	$L\beta_1$	$L\gamma_1$	$L\alpha_2$	$L\alpha_1$	$L\beta_2$
	$L_I \rightarrow M_{II}$	$L_I \rightarrow M_{III}$	$L_{II} \rightarrow M_{IV}$	$L_{II} \rightarrow N_{IV}$	$L_{III} \rightarrow M_{IV}$	$L_{III} \rightarrow M_V$	$L_{III} \rightarrow N_V$
42Mo	0,5049	0,5013	0,4837	0,4725	0,5414	0,5407	—
45Rh	0,4229	0,4252	0,4374	0,3944	0,4605	0,4597	—
46Pd	0,4071	0,4035	0,4146	0,3725	0,4376	0,4368	—
47Ag	0,3870	0,3833	0,3935	0,3523	0,4163	0,4154	—
50Sn	0,3343	0,3406	0,3385	0,3001	0,3609	0,3600	—
56Ba	0,2555	0,2516	0,2568	0,2242	0,2786	0,2776	—
57La	0,2449	0,2410	0,2459	0,2142	0,2675	0,2666	—
58Ce	0,2350	0,2311	0,2356	0,2049	0,2571	0,2562	—
65Tb	0,1786	0,1747	0,1777	0,1530	0,1988	0,1976	0,1683
73Ta	0,1346	0,1307	0,1327	0,1137	0,1533	0,1523	0,1285
74W	0,1302	0,1263	0,1282	0,1099	0,1487	0,1476	0,1245
78Pt	0,1142	0,1104	0,1120	0,0958	0,1324	0,1313	0,1102
79Au	0,1107	0,1068	0,1084	0,0926	0,1288	0,1276	0,1070
80Hg	0,1072	0,1034	0,1049	0,0896	0,1253	0,1241	0,1039
82Pb	0,1008	0,0969	0,0983	0,0840	0,1186	0,1175	0,0982
83Bi	0,0977	0,0939	0,0952	0,0813	0,1155	0,1144	0,0955
90Th	0,0793	0,0755	0,0765	0,0653	0,0968	0,0956	0,0794
92U	0,0748	0,0710	0,0720	0,0615	0,0923	0,0911	0,0755

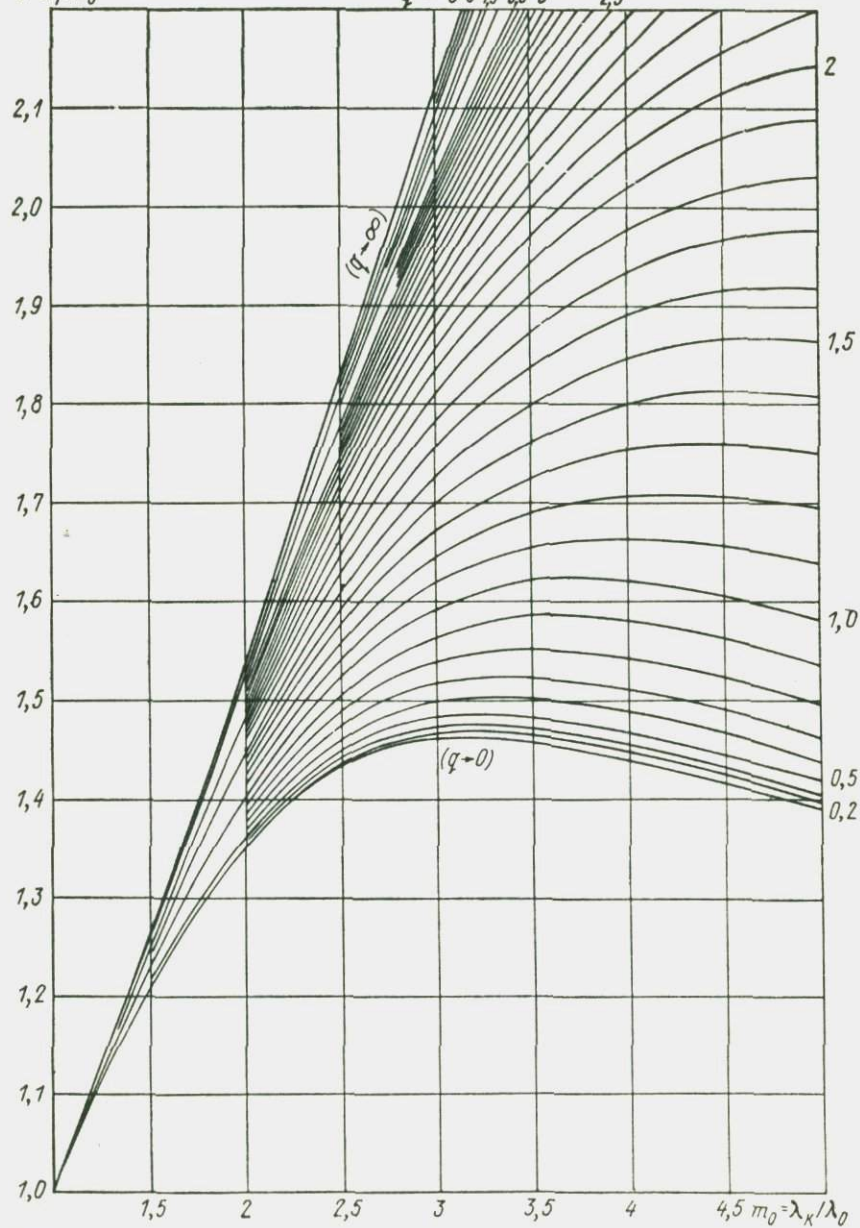
ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Номограмма для определения эффективной длины волны $\bar{\lambda}_1$

$$q = \sqrt[3]{\delta/a} / \lambda_0$$

$$x = \bar{\lambda}_1 / \lambda_0$$

$$q = 8^{\frac{1}{3}} 6^{\frac{2}{3}} 4,5^{\frac{1}{3}} 3,5^{\frac{1}{3}} 2,5$$



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Афонин В.П., Гуничева Т.Н.* Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск, Наука, 1977, 260 с.
2. *Бахтиаров А.В., Чернобережская С.А.* Коэффициенты рассеяния рентгеновских лучей. – В кн.: *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. Л., Машиностроение, 1972, вып. 11, с. 200–218.
3. *Бахтиаров А.В., Сериков И.В.* Рассеяние рентгеновского излучения в условиях рентгеноспектральных измерений. – Там же, 1977, вып. 19, с. 3–13.
4. *Бахтиаров А.В., Блохин М.А., Мейер В.А.* Исследование фона коротковолнового спектрометра по Кошуа. – Там же, 1977, вып. 19, с. 118–134.
5. *Бахтиаров А.В.* Возможности способа стандарта-фона в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе. – Там же, 1978, вып. 21, с. 3–15.
6. *Блохин М.А.* Физика рентгеновских лучей. М., Гостехиздат, 1957. 518 с.
7. *Блохин М.А.* Методы рентгеноспектральных исследований. М., Физматгиз, 1959. 366 с.
8. *Блохин М.А., Швейцер И.Г.* Рентгеноспектральный справочник. М., Наука, 1982. 376 с.
9. *Гуничева Т.Н., Афонин В.П., Финкельштейн А.Л.* Учет фона при анализе на многоканальных рентгенофлуоресцентных спектрометрах. – *ЖАХ*, 1982, т. 37, № 7, с. 1156–1163.
10. *Дуймакаев Ш.И., Блохин М.А.* Снятие вырождения в рентгеноспектральном анализе с помощью добавок разбавителя или определяемого элемента. – *Завод. лаб.*, 1965, т. 31, № 9, с. 1072–1076.
11. *Зайцев Е.И., Мильчаков В.И., Соколов Л.С.* Выявление литогеохимических аномалий рентгенорадиометрическим методом. М., 1978. 60 с.
12. *Китов Б.И., Павлинский Г.В.* Эффективные характеристики рассеяющегося пучка первичного излучения. – *Завод. лаб.*, 1981, т. 47, № 12, с. 34–35.
13. *Комптон А.Х., Алисон С.К.* Рентгеновские лучи. Теория и эксперимент. Л. – М., Гостехиздат, 1941. 672 с.
14. *Конструктивные особенности и некоторые метрологические характеристики рентгеновского анализатора АРФ-4М / А.Н. Межевич, В.П. Николаев, И.В. Сериков и др.* – В кн.: *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. Л., Машиностроение, 1975, вып. 17, с. 73–81.
15. *Котляров Я.Б.* Расширение аналитических возможностей способа теоретических поправок. – *ЖАХ*, 1982, вып. 6, с. 1122–1132.
16. *Куликов В.Д., Мейер В.А., Пшеничный Г.А.* Программа аналитического расчета коэффициентов взаимодействия при статистическом моделировании полей гамма- и рентгеновского излучения. – *Вестн. ЛГУ. Сер. Геол. и геогр.*, 1981, № 24, с. 29–36.
17. *Леман Е.П.* Рентгенорадиометрический метод опробования месторождений цветных и редких металлов. Л., Недра, 1978. 232 с.
18. *Ленин С.С., Сериков И.В.* Флуоресцентный рентгеноспектральный анализ геологических проб методом стандарта-фона с использованием некогерентного рассеяния. – В кн.: *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. Л., Машиностроение, 1968, вып. 4, с. 161–167.

19. Ленин С.С., Сериков И.В. Об одном способе определения фона при рентгено-спектральном флуоресцентном анализе. – Там же, 1970, вып. 7, с. 172 – 178.
20. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., Наука, 1969, 336 с.
21. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М., Химия, 1982. 208 с.
22. Лунная автоматическая спектрометрическая аппаратура РИФМА / Г.Е. Кочаров, Н.Ф. Бородулин, С.В. Викторов и др. – В кн.: Передвижная лаборатория на Луне "Луноход-1". Т. 1. М., Наука, 1971, с. 89 – 95.
23. Мейер В.А., Ваганов П.А. Основы ядерной геофизики. Л., Изд-во ЛГУ, 1980. 360 с.
24. Метрологическое обеспечение качества работ при региональных геохимических исследованиях. Временные методические рекомендации / Сост. Б.Я. Юфа. Л., ВСЕГЕИ, 1979. 54 с.
25. Опыт использования способа стандарта-фона при рентгеноспектральном анализе пульп / Ю.С. Крекнин, И.М. Рогачев, Р.И. Плотников и др. – В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение, 1982, вып. 27, с. 3 – 10.
26. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М., Мир, 1979. 424 с.
27. Рентгеноспектральный анализ горных пород с учетом эффекта матрицы по некогерентно рассеянному излучению. Временные методические рекомендации / Сост. И.В. Сериков. Л., ВСЕГЕИ, 1979. 67 с.
28. Рентгенотехника. Справочник / К.В. Анисович, Э.И. Вайнберг, Б.М. Кантер и др. М., Машиностроение, 1980. Т. 2, с. 129 – 184.
29. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород на петрогенные элементы упрощенным способом фундаментальных параметров / В.П. Афонин, Л.Ф. Пискунова, Т.Н. Гуничева и др. – ЖАХ, 1982, т. 37, № 7, с. 1239 – 1246.
30. Рентгенофлуоресцентный анализ образцов горных пород переменного состава / И.А. Рощина, И.Д. Шевалеевский, Н.А. Коровкина и др. – ЖАХ, 1982, т. 37, № 9, с. 1611 – 1618.
31. Рентгенофлуоресцентный анализ породы Венеры на автоматических межпланетных станциях "Венера-13" и "Венера-14" / Ю.А. Сурков, С.П. Щеглов, Л.П. Москалева и др. – ЖАХ, 1982, т. 37, № 8, с. 1349 – 1359.
32. Рубидий как критерий танталосности редкометалльных гранитоидов / Л.Ф. Сырицо, Л.П. Сарин, А.В. Бахтияров и др. – Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 3, с. 714 – 717.
33. Симаков В.А. Учет матричных эффектов поправками на поглощение при рентгенофлуоресцентном определении основных породообразующих элементов. – ЖАХ, 1980, т. 35, № 5, с. 870 – 872.
34. Таблицы и формулы рентгеноспектрального анализа. Методические рекомендации / Сост. О.С. Маренков, Р.И. Плотников, М.З. Эпштейн. Л., НПО "Буревестник", вып. 1 – 3, 1981 – 1983.
35. Финкельштейн А.Л., Гуничева Т.Н., Афонин В.П. Расчет спектрального распределения первичного излучения при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе. – Завод. лаб., 1981, т. 47, № 11, с. 28 – 31.
36. Эффект аномальной дисперсии и его проявление в спектрах резонансно рассеянного гамма- и рентгеновского излучения полупроводникового спектрометра / Г.А. Пшеничный, А.Н. Кадочников, В.А. Мейер и др. – Вестн. ЛГУ Сер. геол. и геогр., 1982, № 24, с. 33 – 43.
37. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. М., Атомиздат, 1973. 392 с.
38. *Andermann G., Kemp J.* Scattered X-Rays as Internal Standards in X-Ray Emission Spectroscopy. – *Anal. Chem.*, 1958, vol. 30, N 8, p. 1306 – 1309.
39. *Chervenak J.G., Liuzzi A.* Experimental Thick-Target Bremsstrahlung Spectra from Electrons in the Range 10 to 30 keV. – *Phys. Rev., A*, 1975, vol. 12, N 1, p. 26 – 33.
40. *Clark B.C., Baird A.K.* Ultraminiature X-Ray fluorescence spectrometer for in-situ geochemical analysis on Mars. – *Earth a. Planetary Sci. Letters*, 1973, N 19, p. 359 – 368.
41. *Cromer D.T., Mann J.B.* Compton Scattering Factors for Spherically Symmetric Free Atoms. – *J. Chem. Phys.*, 1967, vol. 47, N 6, p. 1892 – 1896.

42. *Cromer D.T.* Compton Scattering Factors for Aspherical Free Atoms. – J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, N 11, p. 4857–4859.
43. *De Jongh W.K.* X-Ray Fluorescence Analysis Applying Theoretical Matrix Corrections. – X-Ray Spectrom., 1973, vol. 2, p. 151–158.
44. *Eisenberger P., Platzman P.M., Winick H.* X-Ray Resonant Raman Scattering: Observation of Characteristic Radiation Narrower than the Lifetime Width. – Phys. Rev. Lett., 1976, vol. 36, N 11, p. 623–626.
45. *Eisenberger P., Platzman P.M., Winick H.* Resonant X-Ray Raman Scattering Studies Using Synchrotron Radiation. – Phys. Rev., B 13, 1976, N 6, p. 2377–2380.
46. *Fletcher W.K.* Analytical Methods in Geochemical Prospecting. Elsevier Sci. Publ. Co., Amst, Oxf., N. Y., 1981. 246 p.
47. *HFS Atomic Scattering Factors* / *Hanson H.P., Herman F., Lea J.D. e. a.* – Acta Cryst., 1964, vol. 17, p. 1040–1044.
48. *Krause M.O.* Atomic Radiative and Radiationless Yields for K-and L-Shells. – J. Phys. a. Chem. Ref. Data, 1979, vol. 8, N 2, p. 307–328.
49. *Morton G.A.* Recent Developments in the Scintillation Counter Field. – Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, 1956, vol. 14, p. 246–259.
50. *Scofield J.H.* Radiative Decay Rates of Vacancies in the K-and L-Shells. – Phys. Rev., 1966, vol. 179, N 1, p. 9–16.
51. *Sparks C.J., Jr.* Inelastic Resonance Emission of X-Rays: Anomalous Scattering Associated with Anomalous Dispersion. – Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 33, p. 262–265.
52. *Storm E.* Emission of Characteristic L and K Radiation from Thick Tungsten Targets. – J. Appl. Phys., 1972, vol. 43, N 6, p. 2790–2796.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Рентгеноспектральная аппаратура	
1.1. Энергодисперсионная (бездифракционная) аппаратура	6
1.2. Волноводисперсионная (кристалл-дифракционная) аппаратура	19
1.3. Основные тенденции аналитического рентгеноспектрального приборостроения	28
Глава 2. Теория рентгеноспектрального флуоресцентного анализа	
2.1. Рентгеновская флуоресценция при монохроматическом возбуждении	31
2.2. Рентгеновская флуоресценция при возбуждении тормозным излучением	52
2.3. Рентгеновская флуоресценция при смешанном возбуждении	61
2.4. Рассеяние рентгеновского излучения в условиях рентгеноспектральных измерений	68
Глава 3. Методика РСФА	
3.1. Подготовка проб и образцов сравнения к анализу	95
3.2. Рентгеноспектральные измерения и их погрешности	98
3.3. Способы РСФА	111
3.4. Оценка воспроизводимости и правильности РСФА	125
Глава 4. Применение РСФА	
4.1. Анализ геохимических проб	129
4.2. Анализ руд	133
4.3. Силикатный анализ горных пород и минералов	135
4.4. Применение РСФА в других областях	136
Приложения	138
Список литературы	141

50 коп.

103

1

4761